# UNTERSUCHUNGEN ZUR SCHNELLEN DIFFUSION VON KUPFER IN DEN ALKALIIODIDEN

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie

an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

KLAUS BUDDE

aus Düsseldorf

Bochum 1982

# UNTERSUCHUNGEN ZUR SCHNELLEN DIFFUSION VON KUPFER IN DEN ALKALIIODIDEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

KLAUS BUDDE
aus Düsseldorf

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 1982

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Kutzelnigg
Referent: Prof. Dr. H. Richtering
Korreferent: Prof. Dr. G. Findenegg

Herrn Prof. Dr. H. Richtering danke ich herzlich für die Förderung dieser Arbeit und die vielen wertvollen Ratschläge und klärenden Diskussionen.

Von Herrn Dr. Becker habe ich die Anregung zu der vorliegenden Arbeit erhalten. Hierfür und für seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft und seine wertvollen Ratschläge bei der Durchsicht des Manuskripts danke ich ihm.

Allen übrigen Mitarbeitern des Lehrstuhls möchte ich für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis


1. Einleitung ..... 1

2. Theoretische Grundlagen ..... 6

2.1 Fehlordnung in Kristallen ..... 6

2.2 Leitfähigkeit ..... 12

2.3 Kernresonanz ..... 16

2.3.1 Statische Linienbreite ..... 18

2.3.2 Linienverschmälerung ..... 21

2.3.3 Korrelationseffekte ..... 23

2.3.4 Spin-Gitter-Relaxation durch dipolare Wechselwirkungen ..... 27

2.3.4.1 Spektraldichte nach Debye ..... 30

2.3.4.2 Spektraldichte nach Torrey ..... 31

2.3.4.3 Spektraldichte nach Sholl ..... 33

2.3.4.4 Spektraldichte nach Wolf ..... 34

2.3.4.5 Vergleich der Spektraldichtemodelle ..... 35

2.3.5 Statische Quadrupolwechselwirkungen ..... 38

2.3.6 Dynamische Quadrupolwechselwirkungen ..... 41

2.3.6.1 Spin-Gitter-Relaxation für I = 3/2 ..... 41

2.3.6.2 Longitudinale und transversale Relaxation für I = 5/2 ..... 46

3. Apparatives ..... 52

3.1 Messungen der Kernresonanz-Linienbreite .... 52

3.1.1 Spektrometer und Probenköpfe ..... 52

3.1.2 Durchführung der Linienbreitenmessungen .... 55

3.2 Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit .. 61
3.3 Messungen der Leitfähigkeit ..... 65
3.3.1 Apparatur und Meßzelle ..... 67
3.3.2 Durchführung der Messungen ..... 70

4. Substanzeigenschaften und Probenherstellung ..... 74
4.1 Trocknung der Ausgangssubstanzen ..... 76
4.2 Halogenbehandlung ..... 82
4.3 HI-Behandlung ..... 85
4.4 Sublimation ..... 89
4.5 Dotierungssubstanzen ..... 90
4.6 Probenherstellung ..... 93
4.7 Reinheitsüberprüfungen ..... 95

5. Meßergebnisse und Auswertung ..... 100
5.1 Lithiumiodid ..... 100
5.1.1 Messungen der Linienbreite von $^{7}Li$ ..... 101
5.1.1.1 $\Delta B$ $^{7}Li$ in LiI mit $CdI_2$ ..... 101
5.1.1.2 $\Delta B$ $^{7}Li$ in LiI mit CuI ..... 110
5.1.2 Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit von $^{7}Li$ ..... 113
5.1.2.1 $T_1$ $^{7}Li$ in LiI mit $CdI_2$ ..... 113
5.1.2.2 $T_1$ $^{7}Li$ in CuI ..... 119
5.1.3 Messungen der Linienbreite von $^{127}I$ ..... 124
5.1.3.1 $\Delta B$ $^{127}I$ in LiI mit $CdI_2$ ..... 124
5.1.3.2 $\Delta B$ $^{127}I$ in LiI mit CuI ..... 130
5.1.4 Gegenüberstellung der Meßergebnisse in LiI und Diskussion ..... 135

5.1.4.1 Einbau von $Cd^{2+}$ und $Cu^{+}$ in LiI ..... 138
5.1.4.2 Assoziation und beschränkte Löslichkeit .... 146
5.1.4.3 Vergleich mit bereits vorliegenden Meßergebnissen ..... 151
5.1.4.4 Temperaturabhängigkeit der $Cu_i^{\cdot}$-Konzentration 154
5.1.4.5 Zwischengitterdiffusion der $Cu^{+}$-Ionen ..... 160
5.1.5 Zusammenfassung der Resultate für LiI ..... 167

5.2 Natriumiodid ..... 169
5.2.1 Messungen der Linienbreite von $^{23}Na$ ..... 169
5.2.1.1 $\Delta B$ $^{23}Na$ in NaI mit $CdI_2$ ..... 173
5.2.1.2 $\Delta B$ $^{23}Na$ in NaI mit CuI ..... 176
5.2.2 Messungen der Linienbreite von $^{127}I$ ..... 182
5.2.2.1 $\Delta B$ $^{127}I$ in NaI mit $CdI_2$ ..... 182
5.2.2.2 $\Delta B$ $^{127}I$ in NaI mit CuI ..... 185
5.2.3 Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit von $^{23}Na$ ..... 190
5.2.3.1 $T_1$ $^{23}Na$ in NaI mit $CdI_2$ ..... 193
5.2.3.2 $T_1$ $^{23}Na$ in NaI mit CuI ..... 196
5.2.4 Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit von $^{127}I$ in NaI mit CuI ..... 201
5.2.5 Leitfähigkeitsmessungen an NaI und Vergleich mit bereits vorliegenden Meßergebnissen .... 204
5.2.6 Diffusion von $Cu^{+}$ in NaI ..... 212
5.2.7 Zusammenfassung der Resultate für NaI ..... 215

5.3 Kalium-, Rubidium- und Cäsiumiodid ..... 217
5.3.1 Kaliumiodid ..... 218

5.3.2 Rubidiumiodid ..... 222
5.3.3 Cäsiumiodid ..... 227

6. Schnelle Diffusion von $Cu^+$ in den Alkalihalogeniden 233
6.1 Vergleich der eigenen Resultate ..... 233
6.2 Einfluß der sterischen Verhältnisse ..... 238
6.3 Bisher beobachtete schnelle Diffusion in den Alkalihalogeniden ..... 242
6.4 Einfluß der Elektronenkonfiguration des Fremdions ..... 244
6.5 Einbau auf "off-center"-Positionen ..... 245
6.6 Vorschlag zur Erklärung der schnellen Diffusion von $Cu^+$-Ionen ..... 246

7. Zusammenfassung ..... 250

8. Literaturverzeichnis ..... 254

## 1. Einleitung

Aufgrund ihrer einfachen Struktur und der unkomplizierten Bindungsverhältnisse gelten die Alkalihalogenide als Modellsubstanzen für einfache Ionenkristalle. Dementsprechend vielfältig und zahlreich sind die bisherigen Untersuchungen sowohl experimenteller als auch theoretischer Art zur Fehlordnung und zum Platzwechsel in diesen Stoffen.
Dabei wurden die Alkaliiodide wahrscheinlich infolge ihrer großen Empfindlichkeit gegenüber $O_2$ und $H_2O$ - diese zeigt sich besonders ausgeprägt bei LiI und NaI - und der damit verbundenen experimentellen Schwierigkeiten bislang eher vernachlässigt. In jüngster Zeit allerdings rückten gerade LiI und NaI wegen ihrer vielseitigen technischen Verwendbarkeit in den Mittelpunkt des Interesses. Im folgenden seien nur kurz einige der Anwendungsmöglichkeiten angesprochen:
Thallium-aktiviertes NaI findet heute bereits in großem Maßstab in Szintillationszählern technische Verwendung.
Lithiumiodid und seine Hydrate stellen für Feststoffe sehr schnelle Ionenleiter dar (Weppner, 1981). Verbunden mit der hohen Elektropositivität des Lithiums und seinem geringem Atomgewicht bieten Li-Verbindungen die Möglichkeit, Batterien hoher Energiedichte und langer Lebensdauer zu konzipieren (Besenhard, 1981).

Die bisher vorliegenden Resultate zum Platzwechsel in LiI und NaI sind sehr uneinheitlich, wobei die Diskrepanzen zwischen den einzelnen Untersuchungsergebnissen wahrscheinlich auf den

störenden Einfluß von Oxid- und Hydroxidverunreinigungen in den Proben zurückzuführen sind. Eine ausführliche Zusammenstellung und Diskussion der bereits vorliegenden Daten findet sich in den Abschnitten 5.1.4.3 (LiI) und 5.2.5 (NaI). Untersuchungen zum Einfluß von $O^{2-}/OH^{-}$ auf die Platzwechselprozesse in den Alkaliiodiden liegen bislang nicht vor.

Übereinstimmend weisen die Ergebnisse der zahlreichen bisherigen Untersuchungen an den Alkalihalogeniden auf die Schottky-Fehlordnung als dominierenden Fehlordnungstyp dieser Substanzklasse hin (Bollmann, 1980). Der Platzwechsel der Gitterbausteine erfolgt über Leerstellen der entsprechenden Teilgitter. Fremdionen werden fast ausschließlich substitutionell eingebaut und wandern ebenfalls über Leerstellen. In der Regel sind ihre Sprungfrequenzen deutlich geringer als die der substitutionierten Gitterbausteine (Nowick, 1972).
Die experimentellen Ergebnisse einer mit einer wenig erprobten optischen Methode durchgeführten Messung an mit Kupfer dotiertem NaI weisen darauf hin, daß auch in den Alkalihalogeniden eine schnelle Wanderung von Fremdionen auftreten kann (Chan, 1975). Den schnellen Platzwechsel der $Cu^{+}$-Ionen deutet Chan durch zwei nicht näher erläuterte Zwischengittermechanismen. Gestützt werden die Ergebnisse durch Leitfähigkeitsmessungen, in deren Auswertung allerdings nicht berücksichtigt wurde, daß infolge der Herstellung der Proben durch Tempern von NaI mit metallischem Kupfer möglicherweise auch elektronische Beiträge zur Leitfähigkeit auftreten können. Weitere experimentel-

le Ergebnisse, die auf Zwischengitterprozesse in den Alkalihalogeniden hinweisen, liegen nicht vor.

Diese Arbeit verfolgt zwei Ziele:

- es soll geprüft werden, ob auch in den Alkalihalogeniden eine schnelle Diffusion von Fremdionen, möglicherweise über Zwischengittermechanismen, auftreten kann;
- der Einfluß von Oxid- und Hydroxidverunreinigungen auf den Platzwechselprozeß soll erfaßt werden. Dazu gehört die Überprüfung von Verfahren zum Ausschluß dieser Verunreinigungen.

Als mögliches System, in dem eine schnelle Diffusion des Fremdions im Zwischengitter auftreten kann, bietet sich $Cu^+$ in den Alkaliiodiden an:

- das $Cu^+$-Ion besitzt einen verhältnismäßig geringen Ionenradius und zeigt eine ausgeprägte Neigung zur Ausbildung tetraedrisch koordinierter Bindungen. Eine solche Koordination existiert auf den Zwischengitterpositionen der NaCl-Struktur;
- mit Ausnahme des Cäsiumiodids kristallisieren die Alkaliiodide in der NaCl-Struktur. Als Wirtskristalle sind die Alkaliiodide zudem vielversprechend, da hier die Anionen eine besonders hohe Polarisierbarkeit aufweisen.

Die große Variation der Gitterkonstanten in den Iodiden ermöglicht es, den Einfluß der räumlichen Verhältnisse deutlich zu beobachten. CsI kristallisiert in der CsCl-Struktur. Durch Messungen an CsI sollten sich somit die strukturchemischen Erwägungen überprüfen lassen.

Als besonders aufschlußreich erscheint der Vergleich von Dotierungen mit $Cu^+$ und $Cd^{2+}$. Das $Cd^{2+}$-Ion besitzt annähernd den gleichen Ionenradius wie $Cu^+$ und ebenso wie dieses eine abgeschlossene d-Schale. Frühe Leitfähigkeitsmessungen an NaI mit $CdI_2$ (Schmidt, 1968) deuteten darauf hin, daß $Cd^{2+}$ substitutionell eingebaut wird und einen vergleichsweise langsamen Platzwechsel über Leerstellen ausführt.

Als Meßmethode zur Untersuchung der Platzwechselprozesse in den Alkaliiodiden bietet die Kernmagnetische Resonanz die Möglichkeit, mit Ausnahme der Kaliumisotope in den Substanzen jeweils die Resonanzen von Anionen und Kationen zu beobachten. Da zur Relaxation der Kationenisotope auch dipolare Wechselwirkungen beitragen (für $^7Li$ fast ausschließlich), können Kernresonanzmessungen an den Kationen Aufschluß über die Bewegung der Gitterbausteine ergeben. Aufgrund der hohen Quadrupolempfindlichkeit des Anions führen Messungen an $^{127}I$ zu Aussagen über den Platzwechsel von Gitterfehlern.
Damit bieten die Messungen mittels der Kernresonanz im Gegensatz zu Leitfähigkeitsmessungen den Vorteil, die Sprungfrequenzen der Gitterbausteine und der Gitterfehler (Leerstellen und Fremdionen) getrennt zu beobachten. Die Anwendung verschiedener Kernresonanzmeßtechniken, beispielweise Linienbreitenmessungen und impulsspektroskopische Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit, erlauben die Ausweitung der Information auf einen weiten Temperaturbereich und ermöglichen zudem eine wechselseitige Absicherung der einzelnen Resultate.
Zusätzlich sollen die Ergebnisse der Kernresonanzmessungen

durch Leitfähigkeitsmessungen ergänzt und gestützt werden.

Im folgenden wird die Gliederung dieser Arbeit kurz vorgestellt: Nach der Einleitung folgt in Kapitel 2 eine Darstellung der theoretischen Grundlagen. Die Ausführungen sind dabei auf das Ausmaß beschränkt, das zum Verständnis der Meßergebnisse und der Auswertung der Messungen erforderlich ist.
In Kapitel 3 werden die verwendeten Meßapparaturen und die Durchführung der Messungen beschrieben.
Die für diese Arbeit wichtigsten Stoffeigenschaften der Alkaliiodide sind in Kapitel 4 aufgeführt. Den Schwerpunkt von Kapitel 4 bildet die Beschreibung der Reinigung der verwendeten Substanzen und der Überprüfung der Reinheit.
In Kapitel 5 werden die Meßergebnisse im Einzelnen vorgestellt und diskutiert. Die Diskussion für LiI befindet sich im Anschluß an die Beschreibung der Meßergebnisse, für die anderen Substanzen ist die Diskussion an den entsprechenden Stellen im Text integriert.
Kapitel 6 enthält einen vergleichenden Überblick über die Resultate an den $Cu^+$ dotierten Proben und gibt eine mögliche Erklärung der erhaltenen Ergebnisse.
Die Zusammenfassung der Resultate erfolgt in Kapitel 7.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Fehlordnung in Kristallen

In einem idealen Kristall können keine Platzwechselprozesse stattfinden, da alle Gitterplätze besetzt sind. Reale Kristalle im thermodynamischen Gleichgewicht enthalten bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunkts stets Gitterfehler (thermische Fehlordnung), weil dadurch die Gibbsenergie des Gesamtkristalls abgesenkt werden kann. Zwar muß zur Schaffung eines Fehlers Energie aufgewendet werden, gleichzeitig erzielt die durch den Fehler bedingte Vergrößerung der Anordnungsmöglichkeiten der Partikel einen Entropiegewinn.

Im folgenden wird nur auf Punktdefekte (nulldimensionale Gitterfehler) eingegangen. Die dabei verwendete Nomenklatur folgt dem Strukturelement-System (Kröger, 1974).

Für einen stöchiometrischen Ionenkristall der Zusammensetzung MX (M: Kation, X: Anion) werden zwei einfache Modelle der thermischen Fehlordnung diskutiert:

1) Schottky-Fehlordnung: $\text{(Kristall)} \rightleftharpoons V_M' + V_M^\cdot$ ,
sowohl ein Gitterplatz im Kationen- wie auch im Anionenteilgitter sind unbesetzt

2) Frenkel-Fehlordnung: $\text{(Kristall)} \rightleftharpoons V_M' + M_i^\cdot$
oder $\text{(Kristall)} \rightleftharpoons V_X^\cdot + X_i'$

entweder ein Kation oder ein Anion verläßt seinen Gitterplatz und nimmt unter Zurücklassung einer Leerstelle im entsprechenden Teilgitter eine Zwischengitterposition ein. Der

Fall, daß ein Anion einen Zwischengitterplatz besetzt ('Anti-Frenkel-Fehlordnung'), wird in Ionenkristallen mit NaCl-Struktur aus energetischen Gründen nicht beobachtet.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Fehlordnungstypen besteht darin, daß die Schottky-Fehlordnung ein Gleichgewicht zwischen den beiden Teilgittern darstellt, während sich die Frenkel-Fehlordnung nur auf ein Untergitter bezieht. Grundsätzlich werden beide Fehlordnungstypen nebeneinander vorliegen. In der Regel unterscheiden sich jedoch die Gibbs-Energien für die verschiedenen Gleichgewichte so stark, daß ein Fehlordnungstyp überwiegt.
Aus der statistischen Thermodynamik ergibt sich für die Konzentrationen der Gitterfehler im ideal verdünnten Zustand:

Schottky $$[V_M'] \, [V_X^{\cdot}] = K_S = \exp(-\Delta G_S/kT)$$
$$= K_{oS} \exp(-\Delta H_S/kT) \qquad (2.1)$$

Frenkel $$[V_M'] \, [M_i^{\cdot}] = K_F = \exp(-\Delta G_F/kT)$$
$$= K_{oF} \exp(-\Delta H_F/kT) \qquad (2.2)$$

Hierbei ist $\Delta G_j$ der Anteil der Gibbsenergie $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$, der zur Erzeugung eines Fehlerpaares erforderlich ist, nicht aber durch die Konfigurationsänderung bewirkt wird. Die Konzentrationen sind in Molenbrüchen, bezogen auf die jeweiligen Teilgitter, angegeben. Die Konstanten $K_{oS}$ und $K_{oF}$ ergeben sich, wenn man die Entropiebeiträge zu $\Delta G_S$ oder $\Delta G_F$ als temperaturunabhängig annimmt.

Unter Berücksichtigung der Elektroneutralität ergibt sich

für die Konzentration der Gitterfehler im fremdatomfreien Kristall:

$$[V'_M] = [V^{\cdot}_X] = \exp(-\Delta G_S/2kT) = \sqrt{K_{oS}}\,\exp(-\Delta H_S/2kT) \qquad (2.3)$$

$$[V'_M] = [M^{\cdot}_i] = \exp(-\Delta G_F/2kT) = \sqrt{K_{oF}}\,\exp(-\Delta H_F/2kT) \qquad (2.4)$$

Der Einbau von Fremdionen (Konzentration $c_o$) beeinflußt in der Regel die Konzentrationen der Gitterfehler. Im Hinblick auf die später erläuterten Resultate dieser Arbeit werden zwei Beispiele diskutiert, bei denen Kationenleerstellen erzeugt werden:

1) der Einbau von zweiwertigen Fremdkationen auf reguläre Gitterplätze:

   $AX_2 \rightarrow A^{\cdot}_M + V'_M + 2\,X^X_X$

2) der Einbau von einwertigen Fremdkationen ins Zwischengitter:

   $BX \rightarrow B^{\cdot}_i + V'_M + X^X_X$

Für beide Fälle gilt:

$$[V'_M] = [V^{\cdot}_X] + c_o \ .$$

In dotierten Kristallen tritt somit eine Konkurrenz zwischen thermischer (Eigen-) Fehlordnung und durch den Zusatz bedingter (Fremd-) Fehlordnung ein. In den Alkalihalogeniden herrscht die Schottky-Fehlordnung als Eigenfehlordnungstyp vor. Die thermische Fehlordnung ist hier nur dann die bestimmende Fehlordnung, wenn gilt: $\sqrt{K_S} >> c_o$. Im dotierungsbestimmten Fall, $c_o >> \sqrt{K_S}$, ergibt sich:

$$[V'_M] \approx c_o >> [V^{\cdot}_X] \approx \frac{K_S}{c_o} \qquad (2.5)$$

Die bisherigen Ausführungen basierten auf der Voraussetzung eines ideal verdünnten Zustandes, Wechselwirkungen zwischen den Punktdefekten wurden nicht in Betracht gezogen. Bei tiefen Temperaturen und hohen Fehlerkonzentrationen kann es jedoch aufgrund elektrostatischer Anziehungskräfte zwischen den Überschußladungen der Gitterfehler zu Assoziationserscheinungen kommen.

Dabei treten beispielsweise zweiwertige Kationen mit Kationenleerstellen zu elektrisch neutralen Dipolen zusammen, wodurch die Konzentration der freien Defekte erniedrigt wird. Dieser Fall läßt sich durch ein Assoziationsgleichgewicht der Art

$$A_M^{\cdot} + V_M' \rightleftharpoons (A_M^{\cdot}\, V_M')^x$$

beschreiben.

Für die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante $K_A$ gilt:

$$K_A(T) = \frac{[(A_M^{\cdot}\, V_M')^x]}{[V_M'](c_o - [(A_M^{\cdot}\, V_M')^x])} = z_a \exp(\Delta G_A / kT)$$

dabei ist $\Delta G_A$ die freie Energie der Assoziation und $z_a$ die Anzahl der äquivalenten Orientierungsmöglichkeiten des Assoziatdipols im Gitter. Für NaCl-Strukturen gilt: $z_a = 12$.

Aus der Elektroneutralitätsbedingung

$$[A_M^{\cdot}] + [V_X^{\cdot}] = [V_M']$$

und

$$c_o = [A_M^{\cdot}] + [(A_M^{\cdot}\, V_M')^x]$$

erhält man für $[V_M'] >> [V_X^{\cdot}]$:

$$K_A = \frac{c_o - [V_M']}{[V_M']^2}$$

Daraus ergibt sich die Konzentration der Leerstellen im Kationenteilgitter zu

$$[V_M'] = \frac{1}{2 K_A} (-1 + \sqrt{1+4 c_o K_A})$$

Für kleines $K_A$, d.h. vernachlässigbare Assoziation folgt daraus $[V_M'] \approx c_o \approx [A_M^\cdot]$ in Übereinstimmung mit Gl. (2.5). Für starke Assoziation erhält man:

$$[V_M'] = \sqrt{\frac{c_o}{z_a}} \exp(-\Delta G_A/2kT) \qquad (2.6)$$

Bei tiefen Temperaturen und hohen Fehlerkonzentrationen verringert sich die Konzentration der freien Punktdefekte häufig noch durch Überschreiten der Löslichkeitsgrenze. Es soll darauf hingewiesen werden, daß die hier angesprochene Löslichkeit sich auf die 'freien Defekte' bezieht und wesentlich geringere Werte annehmen kann als die Gesamtlöslichkeit des Zusatzes in der Wirtssubstanz. Für die Konzentration der freien Gitterfehler gilt (Barr, 1970):

$$[A_M^\cdot][V_M'] = [A_M^\cdot]([A_M^\cdot]+[V_X^\cdot]) = \exp-(\Delta G_L/kT) \quad .$$

Da in den meisten Fällen $[V_M'] >> [V_X^\cdot]$ erfüllt ist, ergibt sich für die Konzentration der freien Leerstellen im Kationengitter:

$$[V_M'] = K_{oL} \exp-(\Delta H_L/2kT) \qquad (2.7)$$

mit $K_{oL} = \exp(S_L/2k) \neq f(T)$.

Eine weitere Abweichung vom idealen Verhalten ergibt sich für hohe Fehlerkonzentrationen aus der weitreichenden Coulomb-Wechselwirkung. In die Beschreibung des realen Verhaltens im Eigenfehlordnungsbereich gehen daher für hohe Defektkonzentrationen auch deren Aktivitätskoeffizienten ein. Aus Gl. (2.1) erhält man somit:

$$K_S = [V'_M]\, f' \, [V^{\cdot}_X]\, f^{\cdot} \quad .$$

Die Aktivitätskoeffizienten lassen sich aus der Debye-Hückel-Theorie berechnen, wobei als entscheidende Parameter die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon$ des Kristalls und der kleinstmögliche Abstand zweier gleichartiger Gitterfehler eingehen (Lidiard, 1957). Die Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten erniedrigt die Bildungsenergie eines Defektpaares und führt so zu einer Erhöhung der Defektkonzentration (Friauf, 1977).

## 2.2 Leitfähigkeit

Das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes an einen Ionenkristall führt zu einem Platzwechsel von Gitterfehlern mit Überschußladung und ermöglicht so einen Ladungstransport (elektronische Beiträge zur Leitfähigkeit seien ausgeschlossen). Bei reiner Ionenleitung gilt für die spezifische Leitfähigkeit $\sigma$ eines Ionenkristalls:

$$\sigma = \Sigma\sigma_i = \sum_i (q_i \, N_i \, \mu_i) \tag{2.8}$$

dabei ist $N_i$ die Anzahl der Gitterplätze i pro Volumen und $\mu_i$ die Beweglichkeit des Teilchens i. Die Beweglichkeit ist mit der Sprungweite $l_i$ und der Sprungfrequenz $\nu_i$ verknüpft:

$$\mu_i = \frac{q_i \, l_i^2 \, \nu_i}{6 \, k \, T} \tag{2.9}$$

Zwischen der Sprungfrequenz des Teilchens i und derjenigen des an seinem Platzwechsel beteiligten Gitterfehlers f besteht die Beziehung:

$$N_i \, \nu_i = n_f \, \nu_f$$

oder

$$\nu_i = \frac{n_f}{N_i} \, \nu_f = [f] \, \nu_f \tag{2.10}$$

mit: $n_f$ Zahl der Gitterfehler pro Volumen und [f] Molenbruch des Fehlers im entsprechenden Teilgitter.

Jeder Sprungprozeß eines Teilchens wird durch die zugehörige Gibbs'sche Schwellenenergie $\Delta G_m$ charakterisiert. Für beispiels-

weise einen Gitterfehler f gilt:

$$\nu_f = z_f \, \nu_o \, \exp(-\Delta G_m^f/kT) \qquad (2.11)$$

dabei gibt $z_f$ die Zahl der durch den Sprung erreichbaren äquivalenten Plätze an.

Aus den Gln. (2.8)-(2.11) folgt für die Teilleitfähigkeit $\sigma_i$:

$$\sigma_i = \frac{q_i^2 \, N_i \, l_i^2 \, z_f}{6 \, k \, T} \, [f] \, \nu_o \, \exp(-\Delta G_m^f/kT) \qquad (2.12)$$

In den Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur trägt bei Temperaturen deutlich unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes in guter Näherung jeweils nur eine Defektart zum Ladungstransport bei. Damit läßt sich die Gesamtleitfähigkeit schreiben als $\sigma_{ges} = \sigma_i$. Faßt man die temperaturunabhängigen Größen in Gl. (2.12) zu einer Konstanten C zusammen, so ergibt sich

$$\sigma = \frac{C}{T} \, [f] \, \exp(-\Delta H_m^f/kT) \qquad (2.13)$$

Damit ist die Leitfähigkeit auf eine Funktion der Defektkonzentration [f] und $\Delta H_m$ zurückgeführt. In den Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur dominiert allgemein eine Defektart: Leerstellen im Kationenteilgitter, $V_M'$. Aus der Temperaturabhängigkeit der Defektkonzentration $[V_M']$ für die einzelnen, zuvor erläuterten Fehlordnungsbereiche erhält man die entsprechenden Beziehungen für die Leitfähigkeit:

1) Eigenfehlordnungsbereich:

   Aus den Gln. (2.3) und (2.13) erhält man für die Fehlordnung vom Schottky-Typ:

$\sigma T = C \sqrt{K_{OS}} \exp(-\Delta H_S/2kT) \exp(-\Delta H_m/kT)$ .

In einer Arrheniusauftragung $lg\sigma T$ gegen $1/T$ erhält man demnach eine Gerade mit einer Steigung, die proportional zu $1/2\Delta H_S+\Delta H_m$ ist. Für eine Fehlordnung vom Frenkel-Typ ergibt sich analog eine Steigung von $1/2\Delta H_F+\Delta H_m$. Es ist allgemein üblich, den Eigenfehlordnungsbereich als den 'Bereich I' zu bezeichnen.

2) Fremdfehlordnungsbereich ('Bereich II'):

Hier gilt: $[V_M'] = c_o$ = konstant .

Damit erhält man aus der Arrheniusdarstellung eine Gerade mit einer Steigung proportional zu $\Delta H_m$, unabhängig vom vorherrschenden Fehlordnungstyp.

3) Assoziationsbereich ('Bereich III'):

Wie zuvor erläutert, führt die Annahme einer schwachen Assoziation in guter Näherung zu den Beziehungen, die für den Fremdfehlordnungsbereich gelten. Für starke Assoziation erhält man aus einer Arrheniusauftragung eine zu $1/2\Delta H_A+\Delta H_m$ proportionale Steigung.

4) Bereich IV

In diesem Bereich tritt eine beschränkte Löslichkeit der freien Punktdefekte auf. Aus den Gln. (2.7) und (2.13) erhält man für diesen Fall eine Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit, die proportional zu $\Delta H_m+1/2\Delta H_L$ ist, während der Absolutwert der Leitfähigkeit nicht von der Zusatzkonzentration abhängt.

Zwar wird der Bereich IV experimentell oft erfaßt, die Bestimmung von $\Delta H_L$ aus Leitfähigkeitsmessungen führt jedoch selten zu korrekten Angaben (Barr, 1970). Zum Teil läßt sich dies auf die Ausbildung ausgedehnterer Aggregate oder metastabiler zweiter Phasen zurückführen (Suzuki, 1961; Lilley, 1967). Zudem muß in Bereich IV mit einem merklichen Einfluß von unbeabsichtigt vorhandenen Verunreinigungen gerechnet werden.

## 2.3 Kernresonanz

Ausführliche Abhandlungen der Kernmagnetischen Resonanz sind bereits in zahlreichen Veröffentlichungen und Monographien gegeben worden (Abragam, 1973; Cotts, 1972; Slichter, 1978). Im folgenden sollen die Grundlagen der Kernmagnetischen Resonanz nur soweit dargestellt werden, wie sie für das Verständnis der Meßergebnisse und deren Auswertung in dieser Arbeit erforderlich sind.

In einem Kernresonanzexperiment wird die Probe einem starken äusseren Magnetfeld $\vec{B_o}=(0,0,B_o)$ ausgesetzt. Dabei treten Kerne mit einem von Null verschiedenem magnetischen (Kern-) Moment $\vec{\mu}$ (Kernspin I>0) mit $\vec{B_o}$ in Wechselwirkung. Der Hamiltonoperator für diese Wechselwirkung lautet:

$$\hat{\mathcal{H}}_o = -\vec{\mu_I} \cdot \vec{B_o} = -\hbar \gamma \hat{I}_z B_o \qquad (2.14)$$

wobei $\gamma$ das magnetogyrische Verhältnis der betreffenden Kernsorte ist, $\hbar=h/2\pi$ die Planck'sche Konstante und $\hat{I}$ der Kernspinoperator. Die Energieeigenwerte von $\hat{\mathcal{H}}_o$ sind:

$$E_m = -\hbar \gamma B_o m \qquad (2.15)$$

wobei die magnetische Quantenzahl m die Werte m=I, I-1, ... -I annimmt. Das Anlegen eines äußeren Feldes hebt somit die Entartung der Kernenergieveaus auf, es entstehen 2I+1 Niveaus im Abstand $\Delta E=\hbar \gamma B_o$. Die Grundlage aller Kernresonanzexperimente ist es, durch geeignete Einstrahlung elektromagnetischer Energie Übergänge zwischen diesen Niveaus zu induzieren und die Auswirkungen auf das Kernspinsystem zu analysieren.

Das Kernspinsystem kann dann Energie aufnehmen, wenn folgende Resonanzbedingung erfüllt ist:

$$\Delta E = h\nu = \hbar \gamma B_o \quad \text{oder} \quad \omega_o = \gamma B_o \tag{2.16}$$

Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die kernmagnetischen Eigenschaften der Alkalimetall- und Halogenisotope.

Tab. 2.1 Kernmagnetische Eigenschaften von Alkalimetall- und Halogenisotopen

| Isotop | Isotopenhäufigkeit (%) | I | $\gamma$ ($10^3$HzG$^{-1}$) | Q ($10^{-24}$cm$^2$) | relative Empfindlichkeit |
|---|---|---|---|---|---|
| $^6$Li | 7,5 | 1 | 3,94 | $-6{,}4\cdot10^{-4}$ | $8{,}50\cdot10^{-3}$ |
| $^7$Li | 92,5 | 3/2 | 10,40 | $-4\cdot10^{-2}$ | $2{,}93\cdot10^{-1}$ |
| $^{23}$Na | 100 | 3/2 | 7,08 | +0,108 | $9{,}25\cdot10^{-2}$ |
| $^{39}$K | 93,36 | 3/2 | 1,25 | $+5{,}3\cdot10^{-2}$ | $5{,}08\cdot10^{-4}$ |
| $^{41}$K | 6,37 | 3/2 | 0,69 | $+6\cdot10^{-2}$ | $8{,}40\cdot10^{-5}$ |
| $^{85}$Rb | 72,17 | 5/2 | 2,58 | +0,273 | $1{,}05\cdot10^{-2}$ |
| $^{87}$Rb | 27,83 | 3/2 | 8,78 | +0,13 | $1{,}75\cdot10^{-1}$ |
| $^{127}$I | 100 | 5/2 | 5,39 | -0,75 | $1{,}34\cdot10^{-1}$ |
| $^{133}$Cs | 100 | 7/2 | 3,53 | $-3\cdot10^{-3}$ | $4{,}74\cdot10^{-2}$ |
| | (Lederer, 1978) | | | | (Weast 1976) |

Hierbei bedeuten I die Kernspinquantenzahl, $\gamma$ das magnetogyrische Verhältnis und Q das Quadrupolmoment des Isotops. Die relative Empfindlichkeit ist auf $^1$H bei gleichem Feld und gleicher Anzahl von Kernen bezogen.

### 2.3.1 Statische Linienbreite

Die in einem Feststoff befindlichen Kerne erfahren nicht nur das 'reine' äußere Feld $B_o$, sondern zusätzlich ein lokales Magnetfeld, das von der jeweiligen Orientierung der Nachbardipole abhängt. Gl. (2.16) ist daher zu modifizieren:

$$\omega_{eff} = \gamma B_{eff} \quad \text{mit} \quad B_{eff} = B_o + B_{lok} \tag{2.17}$$

Die lokal wirksamen Magnetfelder sind in der Regel von Kern zu Kern verschieden. Dies führt dazu, daß das experimentell bestimmte Absorptionssignal aus der Überlagerung aller Einzelabsorptionen entsteht, seine Breite spiegelt die Verteilung der lokalen Magnetfelder am Kernort wider.
Sind die einzelnen Kerne starr an eine regelmäßige Anordnung (Gitter) gebunden, so bezeichnet man die experimentell bestimmte Linienbreite als 'statische Linienbreite'. Für eine solche starre Anordnung der Kernspins läßt sich nach Van Vleck (1948) das 2. Moment $M_2^o$ der Absorptionslinie bestimmen. Es gilt:

$$M_2^o = \overline{(B-B_o)^2} = \int (B-B_o)^2 g(B)\, db \tag{2.18}$$

wobei g(B) die Linienformfunktion des Absorptionssignals ist. Das 2. Moment einer Kernspezies wird bestimmt durch die dipolare Wechselwirkung zwischen den Kernen dieser Spezies selbst (i) sowie der Wechselwirkung mit allen anderen Kernen der Probe (s), deren Kernspin von Null verschieden ist:

$$M_2(i) = \overline{(B-B_o)^2_{i-i}} + \sum_s \overline{(B-B_o)^2_{i-s}} \tag{2.19}$$

Für eine polykristalline Substanz aus den Komponenten i und s

ergibt sich für den Fall eines starren Gitters (Van Vleck, 1948):

$$M_2^{o}(i) = 3/5\ \gamma_i^2 \hbar^2\ I_i(I_i+1)\ \sum_i \frac{1}{r_{ii}^6}$$

$$+ 4/15\ \gamma_s^2 \hbar^2\ I_s(I_s+1)\ \sum_s \frac{1}{r_{is}^6} \qquad (2.20)$$

Die Summation in (2.20) erfolgt jeweils vom Meßkern der Sorte i aus über alle gleichartig bzw. von anderen Kernspezies besetzten Gitterplätze. Die Gittersumme hängt nur von Gittertyp und Gitterkonstante $a_o$ ab:

$$\sum_j \frac{1}{r_{ij}} = f \frac{z_{ij}}{a_o^6} \quad (j = i \text{ bzw. } s) \qquad (2.21)$$

Werte zur Berechnung von z können der Literatur entnommen werden (Lösche, 1957; Ludwig, 1970). Sie sind in Tab. 2.2 für verschiedene Gittertypen aufgeführt. Der Faktor f in Gl. (2.21) berücksichtigt die Isotopenhäufigkeit des Meßkerns im entsprechenden Teilgitter.

Tab. 2.2: Gittersummen für die Gittertypen der Alkalihalogenide

| Gitterstruktur | $z_{ii}$ | $z_{is}$ |
|---|---|---|
| NaCl | 115,6 | 422,1 |
| CsCl | 8,4 | 20,64 |

Bei bekannter Linienform des Absorptionssignals läßt sich die statische Linienbreite $\Delta B^{o}$ eines Isotops bestimmen. Für Linien mit Gaußform gilt:

$$\Delta B^{o}(i) = 2\sqrt{M_2^{o}(i)} \qquad (2.22)$$

In Tab. 2.3 sind die derart berechneten Werte für die statischen Linienbreiten sowie die 2. Momente der Alkaliiodide aufgeführt und mit den experimentell bestimmten Werten $\Delta B^{o}$ verglichen. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen statischen Linienbreiten ist in den meisten Fällen sehr gut. Abweichungen können auftreten, da für reale Kristalle die Beschreibung der statischen Linienbreite ausschließlich durch dipolare Wechselwirkungen nicht ausreicht. Für die quantitative Berücksichtigung der Abweichung werden verschiedene Modelle diskutiert.

Tab. 2.3 Vergleich von experimentellen und berechneten statischen Linienbreiten in den Alkaliiodiden

| Substanz | Meßkern | $\Delta B^{o}_{exp.}$/G | $\Delta B^{o}_{ber.}$/G | $M^{o}_{2,ber.}$/G$^2$ |
|---|---|---|---|---|
| LiI | $^{7}Li$ | 3,0 | 2,25 | 1,27 |
| | $^{127}I$ | 2,2 | 2,36 | 1,40 |
| NaI | $^{23}Na$ | 1,9 | 1,60 | 0,63 |
| | $^{127}I$ | 1,45 | 1,54 | 0,59 |
| KI | $^{39}K$ | - | 1,02 | 0,26 |
| | $^{127}I$ | 0,75 | 0,81 | 0,16 |
| RbI | $^{85}Rb$ | 0,95 | 0,99 | 0,24 |
| | $^{127}I$ | 0,9 | 0,95 | 0,23 |
| CsI | $^{133}Cs$ | 1,15 | 1,09 | 0,29 |
| | $^{127}I$ | 1,1 | 1,08 | 0,29 |

Nach Kambe und Ollom (1956) beeinflussen von Null verschiedene, an den Kernorten wirksame elektrische Feldgradienten das 2. Moment der Linie. Die Berücksichtigung dieses Effektes führt zu einer Erniedrigung von $\sum_s \overline{(B-B_o)^2_{is}}$ auf 0,82 des ursprünglichen Wertes. Die Wechselwirkung zwischen gleichartigen Spins wird nicht beeinflußt.

Abragam (1973) hält diese Korrektur für zu groß und gelangt zu einem entsprechenden Korrekturfaktor von ca. 0,9. Zudem sind die Korrekturen nur gültig, wenn zur Linienbreite alle Übergänge des Kernspinsystems beitragen. Dies ist für die Messungen am Halogen wahrscheinlich nicht erfüllt, siehe auch 2.3.5. Aufgrund der Unbestimmtheiten der Korrektur sowie des geringen Einflusses auf die gesamte statische Linienbreite wurden die in Tab. 2.3 aufgeführten Werte ausschließlich nach (2.20) und (2.22) berechnet.

### 2.3.2 Linienverschmälerung

Oberhalb einer bestimmten Temperatur verringert sich die beobachtete Linienbreite. Die Verschmälerung der Linie ist auf die Platzwechselprozesse der Teilchen im Kristall zurückzuführen, die bei Erhöhung der Temperatur häufiger stattfinden. Die Kerne erfahren nun während der Lebensdauer eines Kernspinzustandes mehrere verschiedene lokale Magnetfelder. Das effektiv wirksame Feld ergibt sich aus einer Mittelung über diese einzelnen lokalen Felder. Nimmt man eine symmetrische Verteilung der lokalen Felder um $B_o$ an, so wird die Dispersion der effektiven

Lokalfelder um so kleiner, je häufiger der Kern während der Kernspinlebensdauer verschiedene Felder erfährt: die Breite der Linie nimmt ab. Diese Verschmälerung des Absorptionssignals aufgrund des Platzwechsels der Gitterbausteine wird nach Bloembergen, Purcell und Pound (1948) als Bewegungsverschmälerung ('motional narrowing') bezeichnet.

Tritt in einem Kristall nur eine Kernspezies mit von Null verschiedenem Kernspin auf, so gilt hier für die experimentell zugängliche Breite der Absorptionslinie $\Delta B$ im Bereich der Linienverschmälerung (Bloembergen, 1948):

$$\Delta B^2 = (a \cdot b)^2 \frac{2}{\pi} M_2^o \arctan \left(\frac{\gamma \Delta B}{a \cdot b} \tau\right) \qquad (2.23)$$

Die Korrelationszeit $\tau$ ist die Zeit, die im Mittel zwischen zwei Änderungen des am Kernort herrschenden lokalen Magnetfeldes verstreicht. Da diese Änderungen durch den Platzwechsel der Teilchen hervorgerufen werden, bildet der Parameter $\tau$ die Verbindung zwischen der experimentell bestimmbaren Größe $\Delta B$ und dem mikroskopischen Sprungprozeß. Er charakterisiert in diesem Fall die Relativbewegung der Kerne untereinander. Das Produkt $a \cdot b$ berücksichtigt die auftretenden Linienformfunktionen des Signals. Ist die Linie gaußförmig, so gilt $a \cdot b = 2$, für lorentzförmige Signale ist $a \cdot b \approx 1{,}15$.

Treten in einer Probe mehrere Sorten von Kernspins auf, so muß (2.23) entsprechend modifiziert werden. Für ein Zwei-Spin-System, wie es in den Alkaliiodiden in guter Näherung (Ausnahme: RbI) erfüllt ist, gilt (Funke, 1968):

$$\Delta B(i)^2 = (a \cdot b)^2 \frac{2}{\pi} \{ \overline{(B-B_o)^2_{ii}} \arctan \left( \frac{2\gamma_i \Delta B(i)}{(a \cdot b)} \tau_{ii} \right) + \overline{(B-B_o)^2_{is}} \arctan \left( \frac{2\gamma_i \Delta B(i)}{(a \cdot b)} \tau_{is} \right) \} \qquad (2.24)$$

wobei $\tau_{ii}$ die Korrelationszeit für die Bewegung der Kerne i untereinander ist, $\tau_{is}$ die Bewegung zwischen verschiedenartigen Spins i und s charakterisiert.

Für den bereits behandelten Spezialfall eines starren Gitters gilt $\tau_{ii}=\tau_{is}=\infty$, da sich die Umgebung der einzelnen Kerne zeitlich nicht mehr ändert. Für eine gaußförmige Linie ergibt sich dann:

$$\Delta B(i)^2 = 2^2 M_2^o(i)$$

in Übereinstimmung mit Gl. (2.22).

### 2.3.3 Korrelationseffekte

Gl. (2.24) berücksichtigt die Relaxation aufgrund der dipolaren Wechselwirkung zwischen den Kernspins. Da diese an die Gitterbausteine gekoppelt sind, ist die Korrelationszeit $\tau$ mit der Platzwechselfrequenz $\nu$ der Teilchen verknüpft. Führen die Teilchen Zufallsbewegungen aus, so gilt für die Korrelationszeiten $\tau_{ii}$ und $\tau_{is}$:

$$\frac{1}{\tau_{ii}} = 2\nu_i \qquad (2.25a)$$

$$\frac{1}{\tau_{is}} = \nu_i + \nu_s \qquad (2.25b)$$

Wie zuvor erläutert, erfolgt die Diffusion der Gitterbausteine in den Alkaliiodiden durch Platzwechselprozesse über Leerstellen. Während die Leerstellen Zufallsbewegungen ausführen, können die Teilchen Platzwechsel nur vermittels Leerstellen durchführen. Der Sprungprozeß der Gitterbausteine gehorcht demnach nicht einer Zufallsbewegung, sondern ist mit dem der Leerstellen korreliert. Diese Korrelation muß in den Gln. (2.25a und b) berücksichtigt werden.

Quantitativ wurde die Beziehung zwischen Korrelationszeit und Teilchensprungfrequenz zum ersten Mal von Eisenstadt und Redfield (1963) behandelt. Ihr 'Begegnungs' ('encounter') Modell berücksichtigt sowohl einen zeitlichen als auch einen räumlichen Korrelationseffekt.

Für eine gegebene Gitterkonzentration [V] an Leerstellen lautet die Beziehung zwischen Teilchensprungfrequenz $\nu_T$ und Leerstellensprungfrequenz $\nu_V$:

$$\nu_T = [V]\ \nu_V \quad , \tag{2.26}$$

die Wahrscheinlichkeit für den Platzwechsel eines Teilchens mit einer Leerstelle ist bei üblichen Leerstellenkonzentrationen von etwa $10^{-4}$ bis $10^{-3}$ demnach relativ gering. Das Teilchen verbleibt recht lange Zeit ($\approx 1/\nu_T$) auf seinem Gitterplatz, bis eine Leerstelle herandiffundiert und ein Platzwechsel dieses Teilchens stattfinden kann. Danach bleibt noch einige Zeit der Abstand zwischen Leerstelle und Teilchen so gering, daß die Wahrscheinlichkeit für weitere Platzwechsel der gleichen Partner groß (etwa 0,25) ist. Der gesamte Platzwechselprozeß einer Leerstelle

mit einem bestimmten Teilchen wird nach Eisenstadt (1963) als 'Begegnung' bezeichnet, die einzelnen Platzwechsel selbst als 'Sprünge'.

Nach Eisenstadt und Redfield ist die Dauer einer Begegnung klein gegen $100/\nu_V$, die einzelnen Sprünge innerhalb einer Begegnung folgen zeitlich kurz aufeinander. Dabei erzeugen sie Frequenzen im Schwankungsspektrum von der Größenordnung der Leerstellensprungfrequenz. Diese ist nach (2.26) um einige Zehnerpotenzen größer als die Teilchensprungfrequenz. Zum Schwankungsspektrum, das für die Relaxation der Teilchen verantwortlich ist, tragen jedoch nur Frequenzen von der Größenordnung der Teilchensprungfrequenz bei, so daß Sprünge während einer Begegnung keinen Beitrag leisten. Für die Betrachtung der Leerstellendiffusion jedoch müssen diese Sprünge berücksichtigt werden. Damit ergibt sich aus dem Begegnungsmodell, daß die Korrelationszeit im Vergleich zu der sich zufällig bewegender Teilchen verlängert wird.

Auch die Berücksichtigung der räumlichen Korrelation führt zu einer Verlängerung der Korrelationszeit. Dabei wird davon ausgegangen, daß Begegnungen, nach denen sich das Teilchen wieder auf der Ausgangsposition befindet, keinen Beitrag zum Schwankungsspektrum leisten.

Für eine Beschreibung der Korrelationsfaktoren durch

$$\frac{1}{\tau_{ii}} = 2\nu_i\, f_{ii} \qquad \text{und} \qquad \frac{1}{\tau_{is}} = (\nu_i + \nu_s)\, f_{is} \tag{2.27}$$

wurden von Wolf (1974) folgende Beziehungen aufgestellt:

$$f_{ii} = \frac{1-P(O)}{Z(O)+Z(R)} \qquad (2.28a)$$

und

$$f_{is} = \frac{1-P(O)}{Z(O)} \qquad (2.28b)$$

Dabei bedeuten Z(O) die mittlere Anzahl der Sprünge während einer Begegnung und P(O) die Wahrscheinlichkeit dafür, daß Ausgangs- und Endposition eines Teilchens bzgl. einer Bewegung identisch sind. Der Paarkorrelationsfaktor Z(R) berücksichtigt die Wahrscheinlichkeit, daß 2 Teilchen im ursprünglichen Abstand R durch die gleiche Leerstelle bewegt werden. In guter Näherung gehen in die Berechnung von Z(R) nur die Beiträge nächster Nachbarn ein. In Gl. (2.15a) ist nur der Platzwechsel über Leerstellen eines Teilgitters berücksichtigt. Bei der Ableitung von Gl. (2.28b) wurde vorausgesetzt, daß die Platzwechselprozesse in den Teilgittern völlig unabhängig voneinander ablaufen. Zudem ist vorausgesetzt, daß die beiden Untergitter die gleiche Struktur besitzen, da sonst die Parameter in (2.28b) für jedes Teilgitter gesondert bestimmt werden müssen.

Werte für P(O), Z(O) und Z(R) für kfz-Gitter gibt Wolf (1974), solche für einfach kubische Strukturen findet man bei Oei (1977). Daraus ergeben sich für die Korrelationsfaktoren $f_{ii}$ und $f_{is}$ für NaCl- bzw. CsCl-Strukturen folgende Werte:

| | NaCl | CsCl |
|---|---|---|
| $f_{ii}$ | 0,48 | 0,39 |
| $f_{is}$ | 0,70 | 0,58 |

### 2.3.4 Spin-Gitter-Relaxation durch dipolare Wechselwirkungen

Durch Einstrahlen eines elektromagnetischen Wechselfeldes kann dem in einer Probe vorliegenden Kernspinsystem Energie zugeführt werden. Die Energieaufnahme ist mit der Änderung der Population der Kernniveaus verknüpft: höherenergetische sind nun stärker besetzt, als es dem Gleichgewichtszustand des Spinsystems entspricht. Entfällt die äußere Beeinflussung, so strebt das System wieder dem Gleichgewicht zu.
Jedem Besetzungsverhältnis entspricht makroskopisch eine bestimmte Magnetisierung in Feldrichtung, $M_z$. Die zeitliche Änderung dieser Magnetisierung während des Ausgleichsvorgangs wird experimentell verfolgt. Oft läßt sich das zeitliche Verhalten der Magnetisierung durch einen Ausdruck der Form

$$M_z(t) = M_z^o[1-\exp-(t/T_1)] \qquad (2.29)$$

beschreiben. Die den Relaxationsprozeß charakterisierende Zeitkonstante $T_1$ wird als Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet.

Gl. (2.29) gilt strenggenommen nur, wenn sich in der Probe nur eine Spezies von Kernen befindet und die vorherrschende Wechselwirkung zwischen den Kernspins dipolarer Natur ist. Beim Auftreten verschiedener Spins müssen 'Kreuzrelaxationen' berücksichtigt werden. Die Beschreibung von $M_z(t)$ wird komplexer und läßt sich nicht mehr durch ein Zeitgesetz erster Ordnung ausdrücken.

Unter bestimmten Bedingungen jedoch findet man experimentell auch für Mehr-Spin-Systeme ein Verhalten von $M_z(t)$, das sich in

guter Näherung durch Gl. (2.29) beschreiben läßt. Da ein solcher Verlauf der Magnetisierung bei allen $T_1$-Messungen an den Kationen der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen auftrat, soll im folgenden nur auf diesen Spezialfall eingegangen werden.

Nach Abragam (1973) wird in einem Zwei-Spin-System (i-s) dann ein einfach exponentielles Zeitgesetz für $M_z(t)$ des Spins i erwartet, wenn die Magnetisierung des Spins s während des Experiments konstant bleibt. Dies tritt beispielsweise auf, wenn die Kopplung von s ans Gitter [o+] aufgrund zusätzlicher Relaxationsmechanismen, wie zum Beispiel Quadrupolwechselwirkungen, wesentlich stärker ist als die des Spins i. Dann werden die dem Spinsystem s von i zugeführten Energien so schnell ans Gitter abgeführt, daß eine rückwirkende Beeinflussung der Spins i nicht auftritt. Für einen solchen Fall ergibt sich die Relaxationsrate $\frac{1}{T_1}$ in polykristallinen Substanzen zu:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^I} + \frac{1}{T_1^{II}} \qquad (2.30)$$

mit:

$$\frac{1}{T_1^I} = \gamma_i^4 \hbar^2 I_i(I_i+1)[J(\omega_i) + 4J(2\omega_i)]$$

und

$$\frac{1}{T_1^{II}} = \gamma_i^2 \gamma_s^2 \hbar^2 I_s(I_s+1)[\tfrac{1}{3} J'(\omega_i-\omega_s)+J'(\omega_i)+2J'(\omega_i+\omega_s)].$$

---

[o+] Als Gitter werden alle Freiheitsgrade des Systems außer denen des Kernspins bezeichnet.

$1/T_1^I$ berücksichtigt die Wechselwirkung der Spins i untereinander, $1/T_1^{II}$ beschreibt die Relaxation aufgrund verschiedenartiger Spins i und s. $\omega_i$ und $\omega_s$ sind die entsprechenden Larmorfrequenzen. Die Bedeutung der übrigen Parameter wurde bereits angegeben. Die einschränkenden Annahmen, die in die Ableitung der Gl. (2.30) eingehen, sind für die später erläuterten Messungen an $^7Li$ in LiI und in guter Näherung auch für $^{23}Na$ in NaI erfüllt.

Die Terme $J(\omega)$ werden als Spektraldichten bezeichnet. Sie sind die Amplitude von $\omega$ aus dem Schwankungsspektrum der Dipolwechselwirkung, das durch die Diffusion der Spins entsteht. In die Spektraldichtefunktionen fließen daher die zeitlichen und räumlichen Details der jeweils ablaufenden Platzwechselprozesse ein. Eine exakte Berechnung der Spektraldichten ist infolgedessen nur für die einfachsten Systeme durchführbar. In den meisten auftretenden Fällen müssen zur Beschreibung von $J(\omega)$ im Rahmen bestimmter Modellvorstellungen Näherungen getroffen werden.

Im folgenden werden die wichtigsten Ansätze zur Ermittelung von $J(\omega)$ aufgeführt und kurz diskutiert. Die Ausführungen beschränken sich dabei auf die Behandlung der Diffusion in polykristallinen Substanzen.

2.3.4.1 Spektraldichte nach Debye

In ihrer für die Kernresonanz grundlegenden Arbeit gehen Bloembergen, Purcell und Pound (1948) davon aus, daß die Schwankungen der Wechselwirkung zwischen den Kerndipolen durch einen Zufallsprozeß hervorgerufen werden. Dann läßt sich die zeitliche Korrelation der Schwankung durch eine einfache Exponentialform

$$K(t) = K \exp-(t/\tau)$$

annähern.

Dieser Ansatz besitzt den Vorteil großer mathematischer Einfachheit, berücksichtigt jedoch nicht, daß der Platzwechsel von Gitterbausteinen in Kristallen keiner Zufallsbewegung gehorcht (s. 2.3.3). Weitere Einzelheiten der mikroskopischen Bewegung gehen ebenfalls nicht in die Rechnung ein.

Die Spektraldichten erhält man durch Fouriertransformation aus den Korrelationsfunktionen. Sie haben für das Debye-Modell folgende Form:

$$J(\omega) = C \frac{2\tau}{1+(\omega\tau)^2}$$

Für C gilt bei Benutzung der Gl. (2.30):

$$C = \frac{1}{5} \sum_{is} (r_{is}^{-6})$$

Die Summation über die von den Teilchen besetzten Gitterplätze läßt sich in Einheiten der Gitterkonstante $a_o$ angeben als:

$$\sum_{is} (r_{is}^{-6}) = \frac{z_{is} f_i}{a_o^6}$$

dabei ist $f_i$ die Isotopenhäufigkeit des Spins i. Werte für z enthält Tabelle 2.2.

Die Spektraldichten $J(\omega)$ und $J'(\omega)$ besitzen die gleiche Form, sie unterscheiden sich lediglich in der Korrelationszeit $\tau$. Für $J(\omega)$ gilt: $\tau=\tau_{ii}$, für $J'(\omega)$: $\tau=\tau_{is}$.

### 2.3.4.2 Spektraldichte nach Torrey

Torrey (1953, 1954) behandelt den Platzwechsel der Gitterbausteine über nächste Nachbarpositionen. Zur Berechnung der zeitlichen Korrelationsfunktion geht er davon aus, daß die Bewegung der Spins unabhängig voneinander erfolgt. Dann entspricht die relative Ortsveränderung zwischen zwei diffundierenden Spins nach einer Zeit t näherungsweise der eines festen Spins und einem beweglichen nach $t'=2t$. Letztere läßt sich beschreiben durch die Bewegung nur eines Spins von einem Fixpunkt (Koordinatenursprung) zu einem anderen Gitterplatz (n-ter Nachbar). Die Korrelationsfunktionen enthalten daher das Produkt zweier Wahrscheinlichkeiten, W und P; W ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Abstand der Spins ursprünglich $r_o$ beträgt, P die Wahrscheinlichkeit, daß die Spins sich nach der Zeit 2t in einer Entfernung r voneinander befinden.

Für die Wahrscheinlichkeit P gilt:

$$P(r,r_o,t) = P(r-r_o,2t)$$

$$= \frac{1}{8\pi^3}\int \exp\{-i\rho(r-r_o) - \frac{2t}{\tau}[1-A(\rho)]\}d\rho \qquad (2.31)$$

mit

$$A(\rho) = \int P_1(r)\ \exp(i\rho r)\ dr.$$

$A(\rho)$ ist die räumliche Fouriertransformierte eines einzelnen Sprungs.

Die Spektraldichten erhält man durch Fouriertransformation aus den Korrelationsfunktionen. Für sie gilt:

$$J(\omega) = C\ \tau\ G(k,\omega\tau)$$

mit

$$G(k,\omega\tau) = \int_0^\infty J_{3/2}^2(kx)\ \frac{1 - \frac{\sin x}{x}}{(1 - \frac{\sin x}{x})^2 + (\omega\tau)^2}\ \frac{dx}{x}$$

$J_{3/2}(kx)$ ist die Besselfunktion von der Ordnung 3/2. Zur numerischen Berechnung wird $G(k,\omega\tau)$, das nur langsam konvergiert, in eine Reihe entwickelt (Torrey, 1963). Die Berücksichtigung von Gitterstruktur und Sprungweite geschieht durch k:

$$k^3 = \frac{4}{3}\ \pi\ n\ d^{-3}\ l^{-3}\ (\sum_{is} (r_{is}^{-6}))^{-1} \qquad (2.32)$$

n ist die Anzahl von Kernspins in einer Elementarzelle der Länge d. Gl. (2.32) setzt vereinfachend voraus, daß die Diffusion isotrop mit konstanter Sprunglänge l erfolgt. Für kfz-Gitter gilt bei einem Platzwechsel über Leerstellen ($l=d/\sqrt{2}$): k=0,7428 für J(ω) und k=0,4824 für J'(ω).

### 2.3.4.3 Spektraldichte nach Sholl

In den letzten Jahren wurden von der Arbeitsgruppe um Sholl numerische Ergebnisse für die Spektraldichten in kristallinen Festkörpern veröffentlicht (1974-1976). Auch Sholl geht von einer Zufallsbewegung der Gitterbausteine aus. Im Gegensatz zu Torrey berücksichtigt das Sholl'sche Modell, daß der Platzwechsel der Teilchen nur in die ausgewählten Raumrichtungen der nächsten Nachbarpositionen erfolgt. Die Spektraldichten nach Sholl ergeben sich aus:

$$J(\omega) = C\ \tau\ g(\omega\tau)$$

mit

$$g(\omega\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} S_n\ P(n,\omega\tau).$$

S ist dimensionslos und nur von der Gittersumme der jeweiligen Struktur abhängig. Die Werte für S wurden numerisch bestimmt (Sholl, 1975) und berücksichtigen eine große Anzahl von Kernspins (≈7000). n gibt die Weglänge in Einheiten des Abstandes nächster Nachbarn an. $P(n,\omega\tau)$ wird in ähnlicher Weise wie (2.31) definiert:

$$P(n,\omega\tau) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\exp(i\rho r_n)\ [1-A(\rho)]}{[1-A(\rho)]^2 + (\omega\tau)^2}\ d\rho$$

Für die dipolare Relaxation gleichartiger Spins gilt nach dem Modell von Sholl:

$$1/T_1^I = 2a\omega\tau[g(\omega\tau) + 4g(2\omega\tau)]$$

mit

$$a = \gamma_i^4 \hbar^2 I_i(I_i+1)/(5d^6 \omega_i).$$

2.3.4.4 Spektraldichte nach Wolf

Wolf hat für seine Berechnung der Spektraldichten das von Eisenstadt und Redfield (1963) entwickelte Modell für den korrelierten Platzwechsel in Festkörpern (s. 2.3.3) erweitert (Wolf, 1974, 1975). Er zieht zusätzlich die 'Paarkorrelation' in Betracht: da zwei Gitterbausteine durch die gleiche Leerstelle bewegt werden können, ist die Bewegungsabfolge dieser Spins miteinander korreliert. Die resultierende zeitliche Korrelationsfunktion enthält daher das Produkt zweier Summationen. Für kleine Leerstellenkonzentrationen ($\leq 10^{-4}$) kann in guter Näherung angenommen werden, daß die über verschiedene Leerstellen erfolgten Platzwechsel unabhängig voneinander sind. Dann läßt sich die Diffusion vereinfacht als eine zufällige Abfolge von 'Begegnungen' beschreiben.

Die Berücksichtigung der Korrelation des Platzwechsels wird auf eine repräsentative Begegnung beschränkt, in der nach Wolf zur resultierenden Ortsveränderung auch andere Richtungen als die zu den nächsten Nachbarpositionen einen Beitrag leisten. Die zur Berechnung der Korrelationsfunktionen benötigten Wahrscheinlichkeiten lassen sich mit Hilfe geometrischer Überlegungen für verschiedene Platzwechselmechanismen aufstellen. Numerische Werte für die Spektraldichten in verschiedenen Gittertypen gewinnt Wolf aus Computersimulationen (1977, 1979).

### 2.3.4.5 Vergleich der Spektraldichtemodelle

Die Details der in Festkörpern ablaufenden Platzwechselprozesse werden durch die aufgeführten Modelle zur Berechnung der Spektraldichten in der zuvor angegebenen Reihenfolge in jeweils grösserem Umfang berücksichtigt. Ein Vergleich zeigt, daß die mit den verschiedenen Ansätzen gewonnenen numerischen Werte recht gut übereinstimmen.

In Abb. 2.1 sind die jeweiligen Spektraldichten $J_i(\omega)$ für $1/T_1^I$ für eine polykristalline Substanz mit kfz-Gitter dargestellt. Für den Platzwechselprozeß wurde die Diffusion der Gitterbausteine über Leerstellen zugrundegelegt. Zur Berechnung der numerischen Werte wurde einheitlich gesetzt:

$$\left(\frac{1}{T_1^I}\right)_i = C\, J_i(\omega)$$

mit

$$C = 0{,}4\ \gamma^4\, \hbar^2\, I(I+1)\, d^{-6}\, \omega_o^{-1}$$

Die Korrelationszeit $\tau$ ist in allen Fällen die mittlere Verweilzeit eines Teilchens zwischen zwei aufeinander folgenden Sprüngen.

Zur Übersicht wurden Höhe und Lage der maximalen Relaxationsraten noch einmal gesondert in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

| Modell | lg $(\omega\tau)^*$ | relative Höhe des Maximums |
|---|---|---|
| Debye | -0,21 | 1,00 |
| Torrey | -0,26 | 0,93 |
| Sholl | -0,28 | 0,92 |
| Wolf | -0,28 | 0,95 |

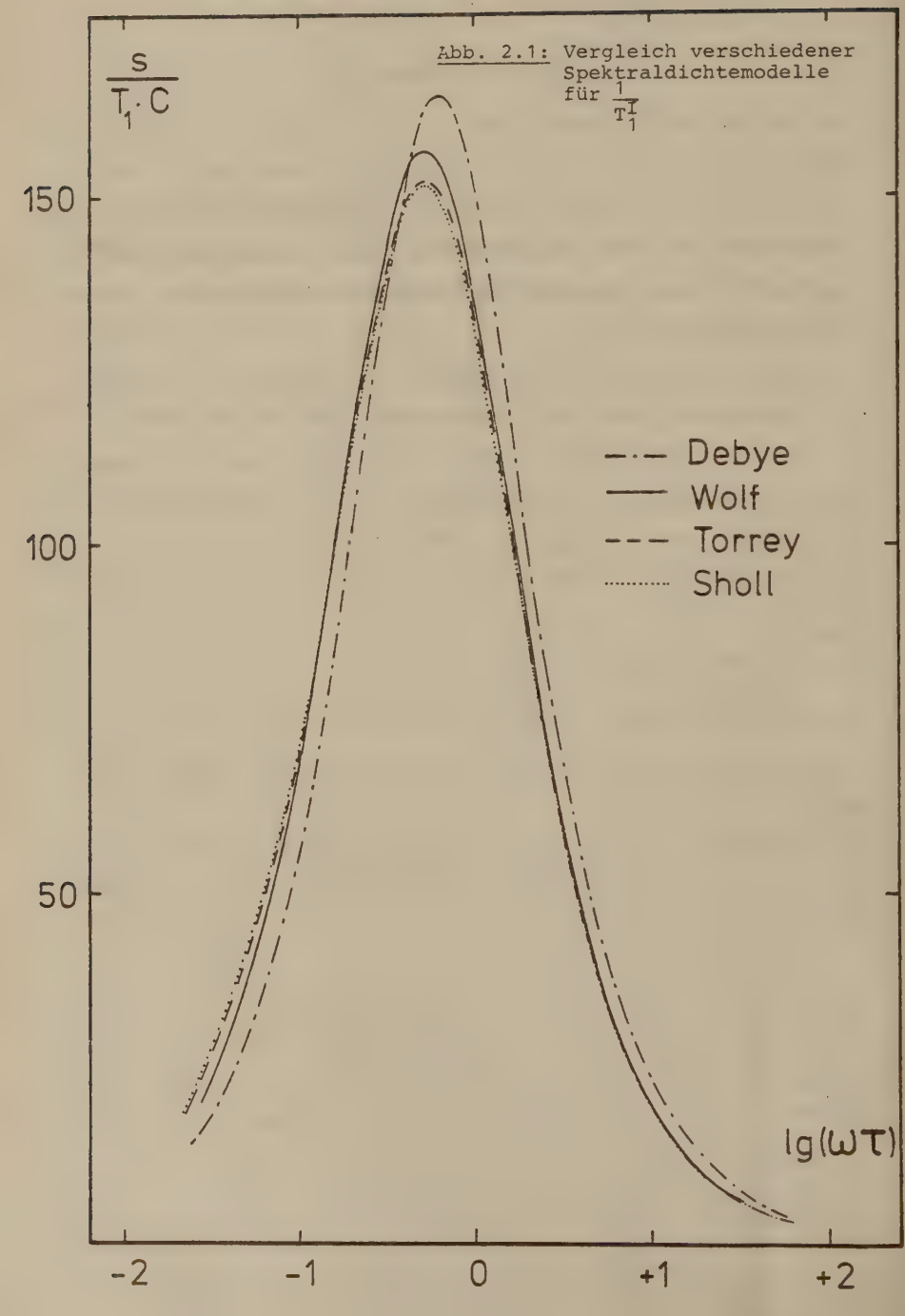



Abb. 2.1: Vergleich verschiedener Spektraldichtemodelle für $\frac{1}{T_1^I}$

Abschließend soll angemerkt werden, daß die gute Übereinstimmung der verschiedenen Spektraldichten aus dem in dieser Arbeit auftretendem Spezialfall resultiert:

- die Näherungen, die von Sholl und Torrey bei der Berücksichtigung der Gitterstruktur getroffen werden, beziehen die Zahl der nächsten Nachbarpositionen Z des betrachteten Teilchens ein. Dabei gilt, daß die Abweichung der Näherung von der korrekten Beschreibung mit steigendem Z abnimmt. Für kubische Strukturen hat Z im kfz-Gitter den höchsten Wert:

  $Z_{kfz} = 12, \quad Z_{krz} = 8, \quad Z_{einf.k} = 6.$

- Darüber hinaus ist die Abweichung, die aus der Torrey'schen Vereinfachung (isotrope Diffusion mit konstanter Sprunglänge) resultiert, in polykristallinen Substanzen vernachlässigbar gering.

Die Korrelation der Platzwechselprozesse in den verschiedenen Teilgittern eines Mehr-Komponenten Kristalls konnte bisher nicht exakt beschrieben werden. Ansätze hierzu wurden in jüngster Zeit von der Arbeitsgruppe um Sholl veröffentlicht (1978-1981).

### 2.3.5 Statische Quadrupolwechselwirkungen

Kerne mit einem Kernspin $I \geq 1$ besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment, das mit Gradienten des innerkristallinen elektrischen Feldes - im folgenden kurz als EFG bezeichnet - in Wechselwirkung treten kann. Die Wechselwirkung verschiebt die ohne diese Störung äquidistanten Kernenergieniveaus. In Abb. 2.2 ist der Einfluß einer Quadrupolwechselwirkung auf die Kernenergieniveaus für I=3/2 und ein elektrisches Feld axialer Symmetrie schematisch wiedergegeben. Mit aufgeführt sind die entsprechenden Übergangsfrequenzen (Cohen, 1957).

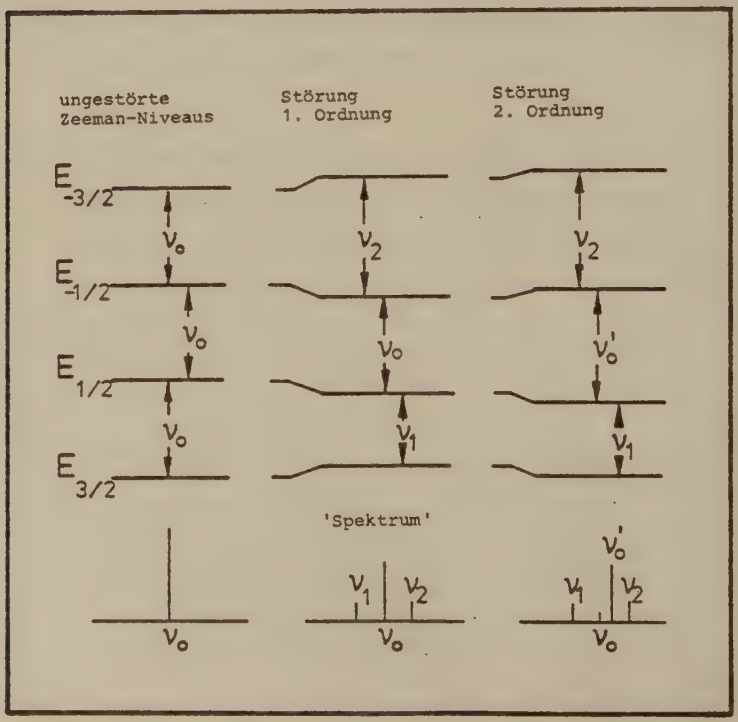



Abb. 2.2: Zeeman-Energieniveaus und Spektrum für einen Kern mit I=3/2 (ungestörter Fall und Quadrupoleffekte erster und zweiter Ordnung)

Durch Störungen geringen Ausmaßes werden in erster Näherung nur die Übergangsfrequenzen zwischen den mit m=3/2 und m=1/2 und den mit m=-3/2 und m=-1/2 bezeichneten Niveaus, die sogenannten Satellitenlinien betroffen. Die resultierenden Frequenzverschiebungen $\nu^Q=(\nu_2-\nu_o)=(\nu_o-\nu_1)$ sind proportional dem am Kernort herrschenden EFG. Bei stärkerer Wechselwirkung wird auch die Lage der Zentrallinie (Übergänge zwischen m=1/2 und m=-1/2) verändert.

Während in idealen kubischen Strukturen der EFG am Kernort aus Symmetriegründen verschwindet, treten in realen polykristallinen Substanzen mit kubischer Gitterstruktur durch Gitterfehler elektrische Wechselwirkungen geringen Ausmaßes auf. Sie sind in der Regel durch Störungsrechnungen 1. Ordnung zu beschreiben und führen zu einer Verbreiterung und Linienformänderung der Satellitenlinien (Cohen, 1957; Kanert, 1971). Die Verbreiterung der Satellitenlinien durch Quadrupolwechselwirkungen ist oft so stark, daß experimentell nur noch die Zentrallinie beobachtet wird. Dies führt zu einem effektiven Intensitätsverlust des Signals, der für Kerne mit hoher Kernspinquantenzahl besonders groß ist, da sich die Gesamtintensität des Signals auf jeweils eine Zentrallinie und (2I-1) Satellitenlinien verteilt.

Die maximale Halbwertsbreite der Satellitenlinien kann nach Cohen (1957) aus einem Punktladungsmodell abgeschätzt werden. Für die größtmögliche Verschiebung $\nu^Q_{max}$ gilt:

$$\nu^Q_{max} = \frac{3}{h} \frac{e\,Q}{I(2I-1)} \frac{e}{a^3} (1+\gamma_\infty)\, p$$

Dabei ist a der kleinste Abstand zwischen Meßkern und Fehlstelle, $(1+\gamma_\infty)$ der sogenannte 'Sternheimer-Faktor' (Sternheimer, 1950) und p ein Polarisationsfaktor, der den Einfluß des Kristalls außerhalb der Elektronenhülle auf den Feldgradienten berücksichtigt. Die Halbwertsbreite ergibt sich aus dem Produkt von Molenbruch des Gitterfehlers und $\nu^Q_{max}$.
Das zweite Moment einer quadrupolgestörten Absorptionslinie setzt sich aus den zweiten Momenten der dipolaren und der quadrupolaren Linienformfunktionen zusammen (Kanert, 1971):

$$M_2 = M_2(D) + C\, M_2(Q).$$

Auch für den Fall, daß experimentell nur der Zentralübergang beobachtet wird, beträgt die Verbreiterung der ungestörten Zentrallinie durch Überlagerung der quadrupolgestörten Satellitenlinien weniger als 10 % der ungestörten Linienbreite (Kanert, 1971). Dies bedeutet, daß die BPP-Theorie (siehe 2.3.1), die ausschließlich magnetische Kernwechselwirkungen berücksichtigt, in guter Näherung auch zur Auswertung von Linienverschmälerungen von Kernen mit großem Quadrupolmoment benutzt werden kann.

### 2.3.6 Dynamische Quadrupolwechselwirkungen

#### 2.3.6.1 Spin-Gitter-Relaxation für I=3/2

Die Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment eines Kerns und zeitlich schwankenden elektrischen Feldgradienten kann einen Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxation des Kerns liefern. In Kristallen mit kubischer Symmetrie können die zeitlich schwankenden EFG sowohl durch Gitterschwingungen als auch durch die Diffusion von Gitterfehlern hervorgerufen werden.

Die störungstheoretische Behandlung des quadrupolaren Relaxationsbeitrages ergibt, daß nur solche Übergänge zwischen den verschiedenen Kernenergieniveaus $E_m$ erlaubt sind, in denen die magnetische Quantenzahl m um einen Beitrag $m=\pm1$ oder $m=\pm2$ verändert wird. Ausgenommen ist der Übergang zwischen $m=-1/2$ und $m=+1/2$, dessen Übergangswahrscheinlichkeit Null beträgt. In Abb. 2.3 sind die für einen Kern mit I=3/2 erlaubten Übergänge schematisch dargestellt.

Die einzelnen, mit $W_1$ und $W_2$ gekennzeichneten Übergangswahrscheinlichkeiten verbinden nicht alle Kernenergieniveaus miteinander. Deshalb kann nach einer Störung der Besetzungszahlen der Niveaus weder durch $W_1$ noch allein durch $W_2$ der Gleichgewichtszustand erreicht werden. Für den Fall $W_1 \neq W_2$ folgt die Wiedereinstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung im allgemeinen nicht einem Zeitgesetz erster Ordnung.

Sowohl der klassische Ansatz der Besetzungszahlen der Kernenergieniveaus (Kondo, 1959) als auch die quantenmechanische Behandlung (Hubbard, 1970), führen zu einer Beschreibung von $M_z(t)$ durch die Summe von zwei Exponentialtermen. Für I=3/2

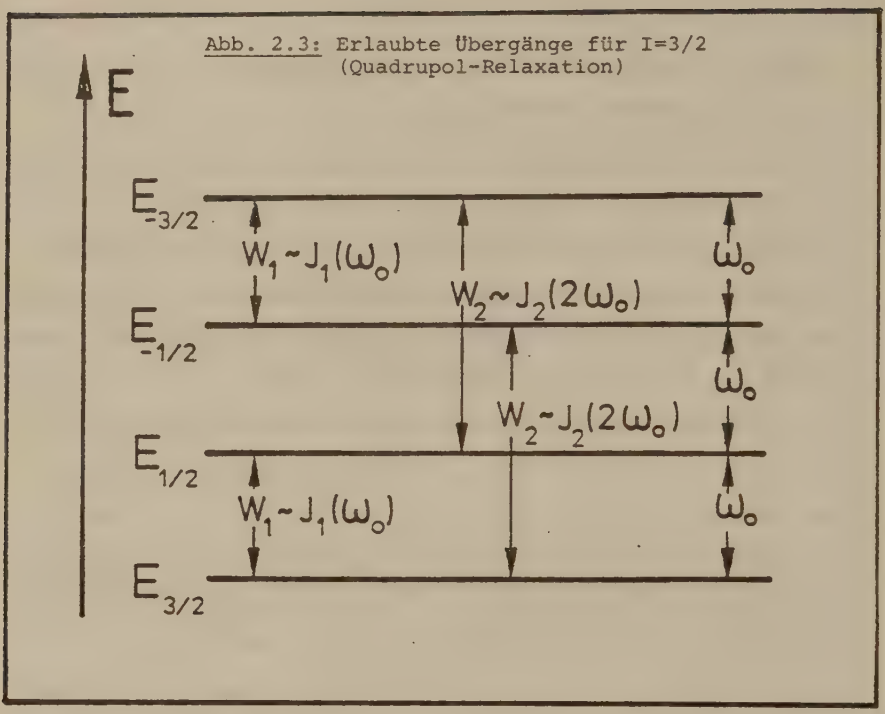



Abb. 2.3: Erlaubte Übergänge für I=3/2 (Quadrupol-Relaxation)

und vollständige Anregung aller Übergänge durch einen Impuls, der die Magnetisierung $M_z^o$ um einen Winkel $\Theta$ aus der Gleichgewichtslage umklappt, gilt:

$$\frac{M_z - M_z^o}{M_z^o(\cos\Theta - 1)} = c_1 \exp(-2W_1 t) + c_2 \exp(-2W_2 t) \qquad (2.33)$$

mit $c_1=1/5$ und $c_2=4/5$. In die Übergangswahrscheinlichkeiten $W_1$ und $W_2$ gehen die Beiträge der Gitterschwingungen und des Platzwechsels der Gitterfehler ein. Der Beitrag $w_g$ der Gitterschwingungen zu $W_1$ und $W_2$ ist in erster Näherung gleich, so daß folgt:

$$\frac{M_z - M_z^o}{M_z^o(\cos\theta - 1)} = \exp(-2w_g t)\ [\tfrac{1}{5}\exp(-a_1 t) + \tfrac{4}{5}\exp(-a_2 t)].$$

dabei sind $a_1$ und $a_2$ die Übergangswahrscheinlichkeiten durch den Platzwechsel der Gitterfehler.

Der Beitrag der Gitterschwingungen zur Spin-Gitter-Relaxation, $(1/T_1)_g$, hängt nicht von der Meßfrequenz ab und ist proportional zum Quadrat der absoluten Temperatur (Kranendonk, 1954):

$$2w_g = (1/T_1)_g = a + b\,T^2.$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten $a_1$ und $a_2$ sind proportional zu den Spektraldichten $J_i(\omega)$ der Korrelationsfunktionen, die zu den mit dem Platzwechselprozeß verbundenen elektrischen Feldgradienten-Schwankungen gehören. Für $a_1$ und $a_2$ gilt:

$$a_1 = \frac{1}{6}\left(\frac{e\,Q}{\hbar}\right)^2 J_1(\omega_o)$$

$$a_2 = \frac{1}{6}\left(\frac{e\,Q}{\hbar}\right)^2 J_2(2\omega_o)$$

wobei $\omega_o$ und $2\omega_o$ die zu den Übergängen $\Delta m = \pm 1$ bzw. $\Delta m = \pm 2$ gehörenden Kreisfrequenzen sind. Hierbei ist vorausgesetzt, daß nur eine geringe statische Quadrupolwechselwirkung wirksam ist, so daß die beiden zu jeweils einem Übergang gehörenden Kreisfrequenzen als gleich angesehen werden können, vergleiche die Abbn. 2.2 und 2.3.

Bei starker statischer Quadrupolwechselwirkung kann es vorkommen, daß experimentell nur die Beiträge der beiden zentralen Zustände angeregt werden. Für diesen Fall gilt in Gl. (2.33):

$c_1 = c_2 = 1/2$ (Becker, 1975).

Infolge sogenannter 'Flip-Flop'-Prozesse, die durch dipolare Wechselwirkungen zwischen den Kernspins hervorgerufen werden, kann es zur Ausbildung einer Spintemperatur [o+] auch in quadrupolgestörten Systemen kommen (Abragam, 1957; Andrew, 1961). In diesem Fall folgt die Wiedereinstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z^0$ einem Zeitgesetz erster Ordnung. Für a gilt:

$$a = \frac{2I+3}{40\ I^2\ (2I-1)} \left(\frac{e\ Q}{\hbar}\right)^2 \left[J_1(\omega_o) + 4\ J_2(2\omega_o)\right]$$

Ein solches zeitliches Verhalten der Magnetisierung in Feldrichtung zeigt sich beispielsweise stets bei den später erläuterten $T_1$ Messungen am Kern $^{23}Na$.

Wie für die Dipolwechselwirkung erhält man die Spektraldichten der Quadrupolwechselwirkung aus der Fouriertransformation der den Platzwechselprozeß charakterisierenden Korrelationsfunktion. Der zugrundeliegende Bewegungsvorgang ist in beiden Fällen von prinzipiell gleicher Natur: für eine Relaxation infolge Dipolwechselwirkungen: Diffusion von Gitterbausteinen, die die Kernspins tragen; für eine quadrupolare Relaxation: Diffusion von Gitterfehlern mit elektrischen Überschußladungen. Infolgedessen sind die zeitlichen Komponenten der Spektraldichten für Quadrupol- und Dipolwechselwirkung gleich und lassen sich durch die bereits ausführlich erläuterten Ansätze zur Berechnung von Spektraldichten (2.3.4) beschreiben. Daher wird an dieser Stel-

---

[o+] Zu jeder Zeit während des Relaxationsprozesses lassen sich die Besetzungszahlen der Kernenergieniveaus durch die Boltzmannverteilung beschreiben.

le auf eine weitere Behandlung der Spektraldichten für Quadrupolwechselwirkung verzichtet und auf die Ausführungen in Abschnitt 2.3.4 verwiesen. Wie dort beschrieben, gelangt man auch für die Spektraldichten der Quadrupolwechselwirkung zu berechneten Verläufe der Relaxationsrate, aus denen durch Vergleich mit den experimentell bestimmten Werten die Sprungfrequenzen $\nu_f$ der Gitterfehler bestimmt werden können.

Im Unterschied zur Dipolwechselwirkung enthält die Spektraldichte für die Quadrupolwechselwirkung die Korrelationszeit $\tau_f$, die den Platzwechsel der Gitterfehler charakterisiert und einen Vorfaktor, der die Intensität der Quadrupolwechselwirkung berücksichtigt. Dieser Faktor kann nach dem Punktladungsmodell abgeschätzt werden. Der Vorfaktor B' ergibt sich zu (Oei, 1977):

$$B' = \frac{8\pi}{5} \frac{(e\,p)^2}{a^3} (1+\gamma_\infty)^2 \frac{N_f}{V}$$

wobei $N_f/V$ die Anzahl der Gitterfehler pro $cm^3$ ist. Die Bedeutung der übrigen Parameter wurde bereits erläutert. Für die Fehlerdichte gilt:

$$\frac{N_f}{V} = \frac{x_f\, z}{a_o^3}$$

mit z Anzahl der Kernspins in einer (kubischen) Elementarzelle und $x_f$ Gitterkonzentration des Fehlers.

### 2.3.6.2 Longitudinale und transversale Relaxation für I=5/2

Ein wesentlicher Teil der Resultate dieser Arbeit wurde durch Kernresonanzmessungen an $^{127}I$ (I=5/2) gewonnen. Ausführliche theoretische Abhandlungen über das Relaxationsverhalten von Kernen mit $I \geq 2$ unter der Berücksichtigung, daß keine Spintemperatur des betrachteten Systems existiert, liegen bislang in der Literatur nicht vor. Die im folgenden für I=5/2 angegebenen Ausführungen basieren im wesentlichen auf einer neueren Arbeit von Becker (1982).

Wie zuvor für I=3/2 sei stets vorausgesetzt, daß die Quadrupolstörung klein gegenüber der Zeemanaufspaltung der Kernenergieniveaus ist, so daß nur Quadrupoleffekte erster Ordnung (siehe Abb. 2.2) auftreten. Dann sind die Verschiebungen $\nu^Q$ der Übergangsfrequenzen klein gegen die ungestörten Kreisfrequenzen $\omega_o$ und $2\omega_o$ und die Übergangswahrscheinlichkeiten können durch die Spektraldichten $J_i(i\omega_o)$ korrekt beschrieben werden. Für diesen Fall gilt allgemein:

- für beliebigen Anregungsgrad des Spinsystems und $\omega_o\tau$ nicht klein gegen 1 werden sowohl $M_z(t)$ und $M_{xy}(t)$ durch eine Summe von I (für I gerade) oder I+1/2 (I ungerade) Exponentialtermen beschrieben (Andrew, 1961; Hubbard, 1970),
- für hohe Temperaturen, $\omega_o\tau << 1$, und vollständige Anregung des Spinsystems erwartet man ein Zeitgesetz erster Ordnung für $M_z(t)$ und $M_{xy}(t)$ mit in beiden Fällen gleicher Relaxationsrate (Hubbard, 1970):

$$a = b = \frac{1}{8} \left(\frac{e\,Q}{\hbar}\right)^2 \left[(2I+3)/I^2(2I-1)\right] J_1(0) \qquad (2.34)$$

Im Rahmen des Dichte-Matrix-Formalismus (Redfield, 1965; Slichter, 1978) ergibt sich für das zeitliche Verhalten der longitudinalen Magnetisierung $M_z(t)$ und der transversalen $M_{xy}(t)$ für einen Kern mit Spin I=5/2 (Becker, 1982):

$$\frac{M_z - M_z^o}{M_z^o(\cos\theta - 1)} = \sum_{m=1}^{3} c_m \exp(-a_m t) \quad ; \quad a_m \sim \frac{\alpha_m}{\omega_o} \qquad (2.35)$$

$$\frac{M_{xy}}{M_z^o \sin\theta} = \sum_{m=1}^{3} d_m \exp(-b_m t) \quad ; \quad b_m \sim \frac{\beta_m}{\omega_o} \qquad (2.36)$$

Die Exponenten $a_m$ und $b_m$, die sich aus der jeweiligen Relaxationsmatrix für $M_z(t)$ oder $M_{xy}(t)$ ergeben, lassen sich nicht durch einfache analytische Ausdrücke beschreiben und werden daher graphisch angegeben, siehe Abb. 2.4 und Abb. 2.5.
In Abb. 2.4a ist die Abhängigkeit von $\alpha_m$ von $\lg\omega_o\tau$ angegeben. Die Auftragung gilt für Spektraldichten vom Debye-Typ. Die präexponentiellen Faktoren der Terme in Gl. (2.35) sind in Abb. 2.4b dargestellt. Dabei werden zwei Extremfälle unterschieden:

- die $c_m$ beschreiben den Fall vollständiger Anregung. Für hohe Temperaturen, $\omega_o\tau \ll 1$, gehen sowohl $c_1$ als auch $c_2$ gegen Null, der zeitliche Verlauf von $M_z(t)$ folgt näherungsweise einem Zeitgesetz erster Ordnung:

  $M_z(t) \sim c_3 \exp(-a_3 t)$

  Dieses Verhalten wurde schon aus den allgemeinen Betrachtungen, siehe Gl. (2.34), vorausgesagt.

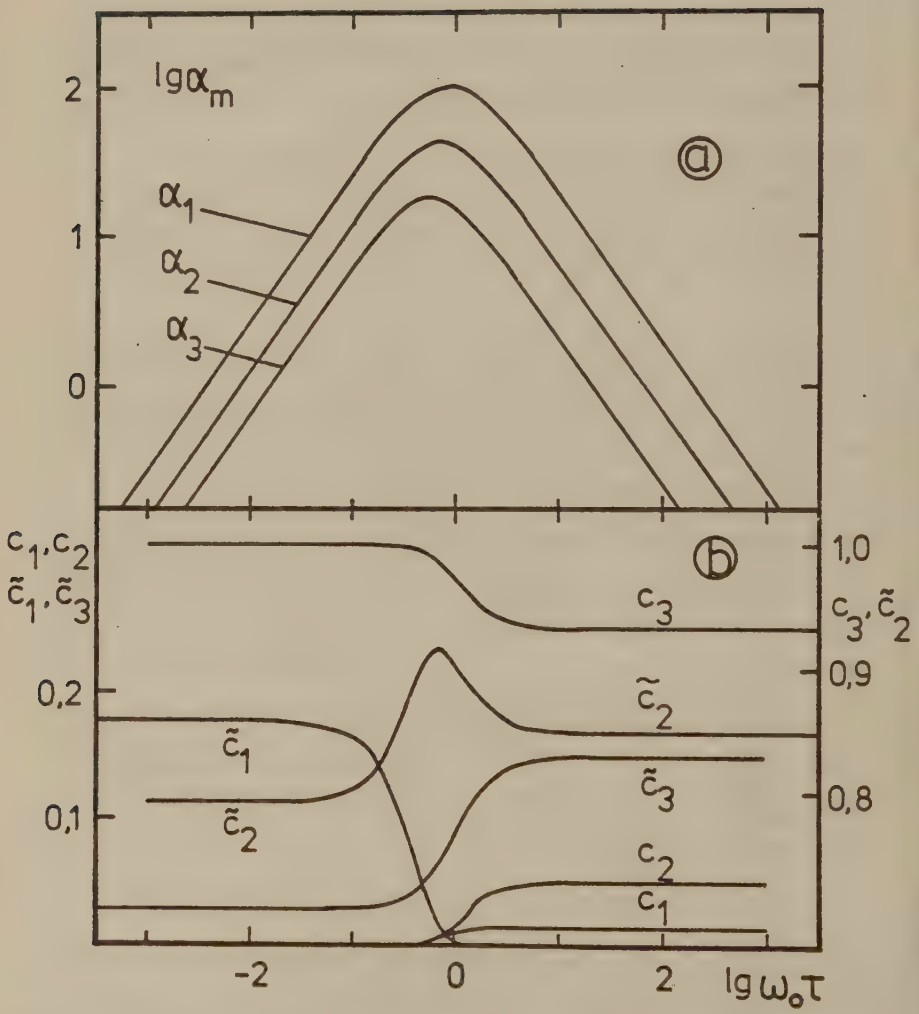



Abb. 2.4: Relaxationsparameter für $M_z(t)$, I=5/2, nach Becker (1982)

- Bisherige Messungen an $^{127}I$ (Watkins, 1953; Kanert, 1964) haben gezeigt, daß selbst in sorgfältig hergestellten Einkristallen mit kubischer Struktur für $^{127}I$ nur der Zentralübergang experimentell zugänglich ist. Für diesen Fall ändern sich die präexponentiellen Faktoren; die entsprechenden Vorfaktoren sind in Abb. 2.4b mit $\tilde{c}_m$ bezeichnet. Die Abb. 2.4b zeigt, daß für vollständige Anregung des Spinsystems selbst bei hohen Temperaturen nicht mit einem Zeitgesetz erster Ordnung für $M_z(t)$ gerechnet wird, vielmehr sollten mindestens die beiden Terme mit den Vorfaktoren $\tilde{c}_1$ und $\tilde{c}_2$ einen merklichen Beitrag leisten.

Ab. 2.5 zeigt die Relaxationsparameter für $M_{xy}(t)$ und I=5/2. In Abb. 2.5a sind die Exponenten $b_m(\beta_m \sim b_m \cdot \omega_o)$, in Abb. 2.5b die präexponentiellen Faktoren $d_m$ dargestellt. Aus Abb. 2.5 geht das Verhalten von $M_{xy}(t)$ für drei Grenzfälle klar hervor:

- für ein starres Gitter gilt: $\tau \to \infty$. Damit ergeben sich die Vorfaktoren $d_m$ zu

  $d_1=10/35, \quad d_2=16/35, \quad d_3=9/35$

- für hohe Temperaturen, $\omega_o\tau<<1$, trägt nur der Zentralübergang (m=3) zur Relaxation bei:

  $d_1 = d_2 = 0,$

- sind $\omega_o^{-1}$ und $\tau$ von vergleichbarer Größenordnung, so tragen alle drei Terme, siehe Gl. (2.36), zu $M_{xy}(t)$ bei. Während die Satellitenlinien jedoch das einer Bewegungsverschmälerung ent-

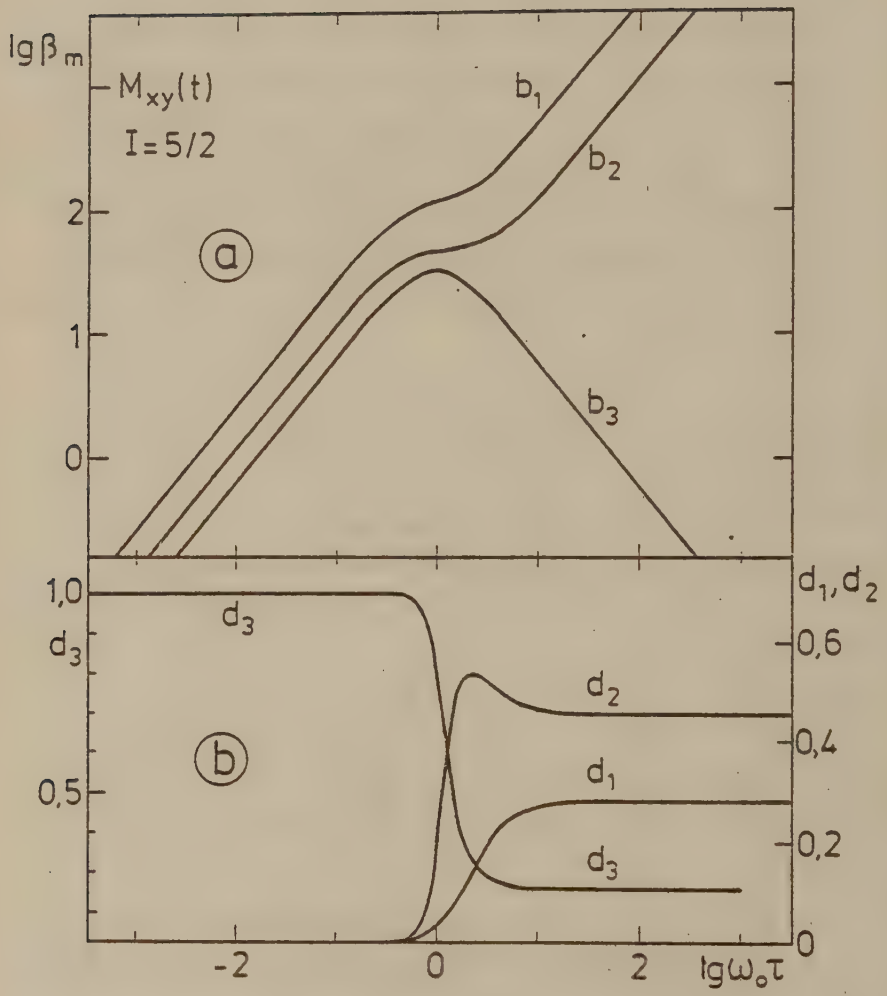



Abb. 2.5: Relaxationsparameter für $M_{xy}(t)$, I=5/2, nach Becker (1982)

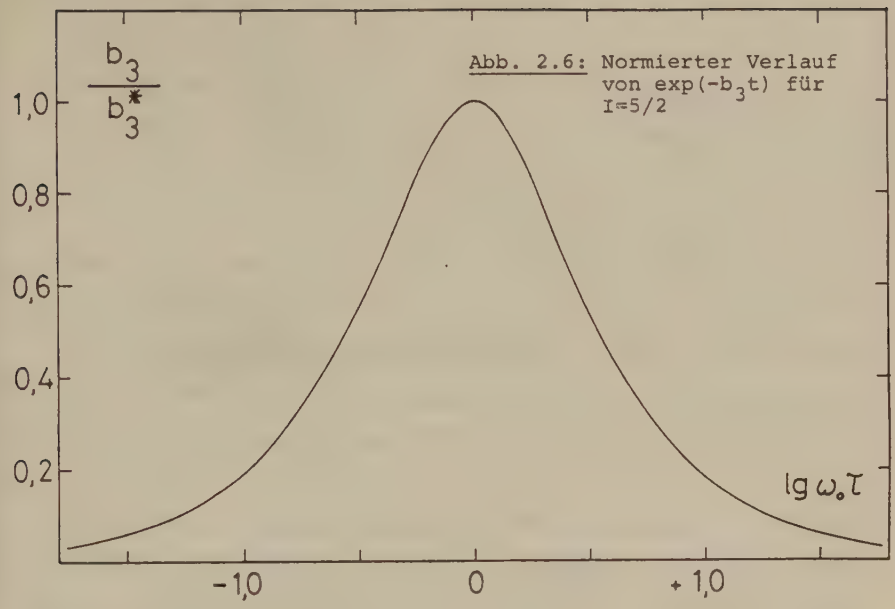



Abb. 2.6: Normierter Verlauf von $\exp(-b_3 t)$ für $I=5/2$

sprechende Verhalten zeigen, tritt für den Zentralübergang eine Lebensdauerverbreiterung auf. Dadurch wird in diesem Bereich die Relaxation von $M_{xy}$ fast ausschließlich durch den Zentralübergang (m=3) bestimmt.

Für die experimentell beobachtete Linienbreite eines Kerns mit I=5/2 erwartet man demnach für Temperaturen, bei denen die Linienbreite nicht mehr durch statische Wechselwirkungen bestimmt wird, lediglich einen Beitrag aus $M_{xy}(t) \sim d_3 \exp(-b_3 t)$. Die für diesen Fall berechnete, normierte Spektraldichte in Abhängigkeit von $\lg\omega_o\tau$ ist in Abb. 2.6 wiedergegeben. Alle experimentell auftretenden Linienbreitenmaxima von $^{127}I$ wurden mit Hilfe dieser normierten Spektraldichte ausgewertet.

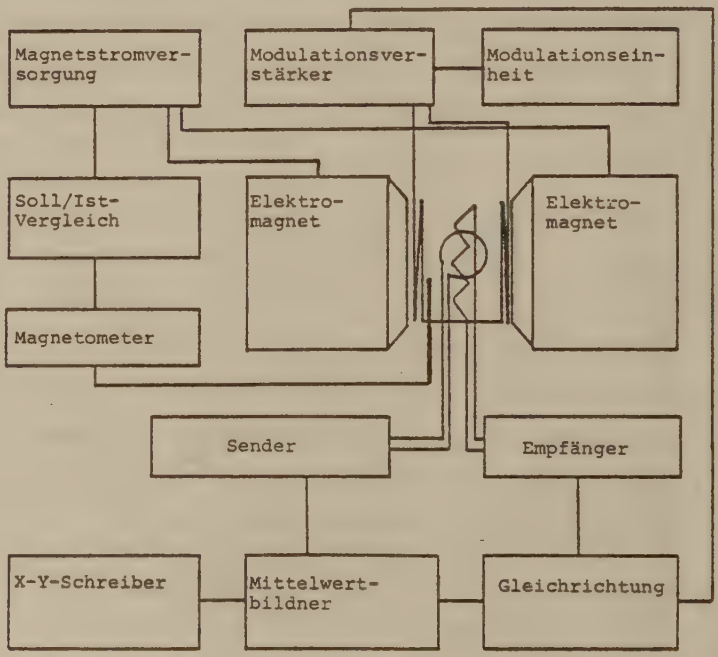
# 3. Apparatives

## 3.1 Messungen der Kernresonanz-Linienbreite

### 3.1.1 Spektrometer und Probenköpfe

Die Kernresonanz-Linienbreitenmessungen wurden mit einem modifizierten Spektrometer DP 60 der Fa. Varian durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des Spektrometers gibt Becker (1972), die Grundlagen der Meßmethodik findet man bei Bloch (1946). In Abb. 3.1 ist das Blockschaltbild der verwendeten Apparatur wiedergegeben.

Abb. 3.1: Blockschaltbild des Breitlinienspektrometers



Es standen zwei Typen von Probenköpfen zur Verfügung:

1) kommerzielle Probenköpfe, Varian V-4230 mit Kreuzspulenanordnung. Die Temperierung der Probe geschieht durch ein Gasströmungssystem mit $N_2$ (99,99 %, Messer-Griesheim) als Trägergas. Die Heizung befindet sich unterhalb der Probe, die Temperatur der Probe wird durch ein unmittelbar unter dem Probenfuß befindliches Thermoelement gemessen. Die endgültige Bestimmung der Temperatur der Probe geschieht anhand von Eichkurven, die unter entsprechenden Bedingungen ermittelt wurden.

   Der radiale Temperaturgradient in der Probe ($\varnothing_i$ = 7 mm) ist vernachlässigbar. In vertikaler Richtung tritt über der Probenlänge ein deutlicher Temperaturgradient auf, der für Temperaturen um 500°C bis zu 8°C/cm beträgt. Bestimmt wurden die Temperaturgradienten, indem die Probenampulle durch einen gleich großen Lavakörper (Firma 3 M) mit verschieden tiefen Bohrungen in unterschiedlichem Abstand zur vertikalen Achse ersetzt wurde. In die Bohrungen wurden Thermoelemente eingeführt. Zusätzlich stand eine KCl-Probe mit eingeschmolzenem Manthelthermoelement für Eichmessungen zur Verfügung. Da die Füllhöhe der Substanz typischerweise 15-20 mm beträgt, sind die angegebenen Werte für die Temperatur stets Mittelwerte. Die angegebenen Temperaturgradienten gelten für eine Strömungsgeschwindigkeit von 5,2 l/min, die durch ein Feinreduzierventil auf ±0,1 l/min genau eingestellt werden konnte. Dadurch konnte für Temperaturen oberhalb Raumtemperatur eine Konstanz der Temperatur über mehrere Stunden von ±0,5°C er-

zielt werden.

Zwischen Probe und Probenkopf befindet sich ein während der Messung evakuiertes Dewarsystem, das die Erhitzung des Probenkopfes verhindern soll. Aus dieser Bedingung folgt als obere Grenze für die Temperatur der Probe etwa 500 °C.

Für Messungen bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur wird das strömende Gas durch einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar geleitet, bevor es in den Probenkopf gelangt. Die Temperierung erfolgt hier durch die Regelung der Strömungsgeschwindigkeit. Mit dieser Anordnung konnten Temperaturen bis -140 °C erzielt werden.

2) Ein anderes Probenkopfsystem wurde von Schäfgen (1977) und Reininghaus (1980) entwickelt. Auch hier handelt es sich um einen Probenkopf mit Kreuzspulenanordnung und mechanischer Phasenverschiebung. Im Unterschied zum zuvor beschriebenen Dewarsystem wird in diesem Probenkopf die Probe direkt durch eine sie umgebende Heizung temperiert. Dies hat den Vorteil, daß höhere Temperaturen (etwa 600 °C) erreicht werden können und daß der vertikale Temperaturgradient über der Probe bei 600 °C weniger als 6 °C beträgt. Nachteilig wirkt sich aus, daß die Heizung im Bereich der Sende- und Empfangsspulen plaziert ist. Dadurch führen bereits geringe Veränderungen in der Anordnung der Bauteile zueinander, wie sie schon durch thermische Ausdehnung auftreten können, zu nicht reproduzierbaren Beeinflussungen der elektrischen und magnetischen Felder am Probenort. Dieser Probenkopf wurde nur benutzt, wenn

Messungen zwischen 500 und 600 °C erforderlich waren.

### 3.1.2 Durchführung der Linienbreitenmessungen

Alle Messungen wurden bei konstanter Feldstärke durch eine zeitlich lineare Variation der Frequenz über den Resonanzbereich durchgeführt. Die Konstanthaltung des Feldes geschieht mit Hilfe eines Magnetometers B-NM 12 (Bruker-Physik, Karlsruhe), das über eine Meßsonde die Feldstärke mißt und digital anzeigt. Der angezeigte Wert wird im Sekundentakt mit dem vorgegebenen Sollwert der magnetischen Feldstärke verglichen, die gegebenenfalls durch eine Steuereinheit über die Stromversorgung nachgeregelt wird. Die dadurch erzielte Stabilität der Feldstärke betrug ±5 mG für Felder von 10-14 kG.

Als HF-Sender diente ein Signalgenerator 8640 B der Fa. Hewlett-Packard. Das Durchfahren des jeweiligen Frequenzbereiches erfolgt durch Anlegen einer Gleichspannungsrampe, die von einem digitalen Mittelwertbildner (Fa. Nicolet, Typ 1020A) eingespeist wird. Der überstrichene Frequenzbereich ist zwischen 1 Hz und 1 % der Mittenfrequenz (typisch: 12-16 MHz) stufenlos einstellbar.

Durch differentielle Abtastung der Absorptionssignale wird die differenzierte Linienform erhalten. Als Meßgröße bestimmt man hieraus den Wendepunktsabstand der Linie, der in dieser Arbeit stets als Linienbreite $\Delta B$ bezeichnet wird.

Sowohl ein zu starkes eingestrahltes HF-Feld als auch eine zu große Modulationsamplitude können zu Verzerrungen der Linienform

und zur apparativen Verbreiterung der Signale führen (Andrew, 1953; Alexander, 1974). In Abb. 3.2 ist der Einfluß der Sende-

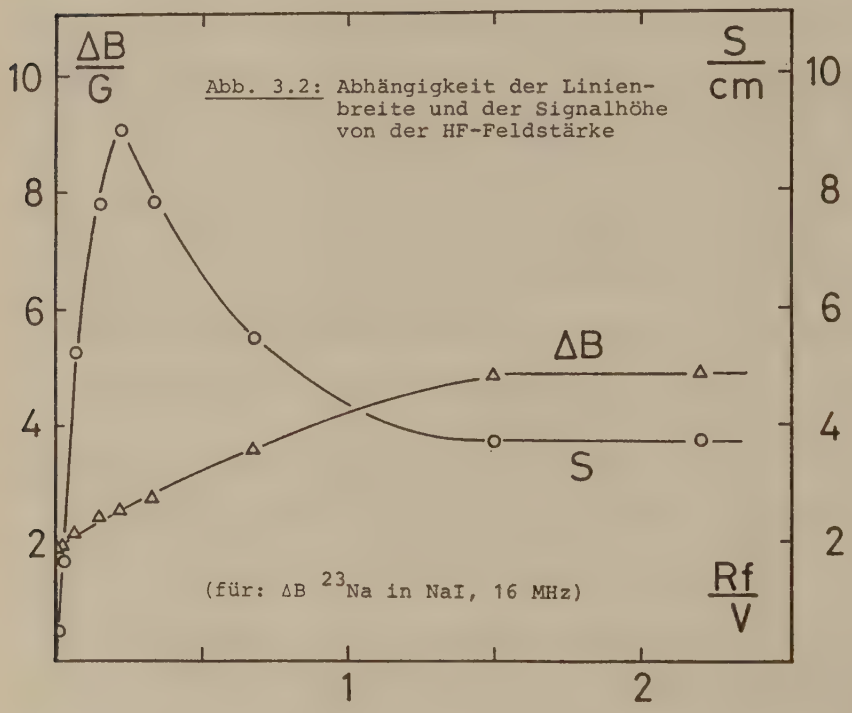



Abb. 3.2: Abhängigkeit der Linienbreite und der Signalhöhe von der HF-Feldstärke

leistung auf die Signalintensität und auf die beobachtete Linienbreite für eine Messung von ΔB $^{23}$Na in reinem NaI dargestellt. Deutlich sind sowohl das Sättigungsverhalten der Absorption als auch die Verbreiterung der Linie bei hohen HF-Feldstärken zu erkennen. Die Abhängigkeit der Linienform von

der eingestrahlten Sendeleistung ist in Abb. 3.3 wiedergegeben. Als Ordinate wurde

$$y = \frac{2|B-B_o|}{\Delta B}$$

gewählt. Durch einen Vergleich mit tabellierten Werten (siehe Tab. 5.1) ergibt y Aufschluß über die Linienform des beobachteten Signals. An dieser Stelle sei nur darauf hingewiesen, daß die Linienform empfindlich von der Stärke des HF-Feldes beeinflußt wird, siehe Abb. 3.3, und daß eine Linie von Gaußform,

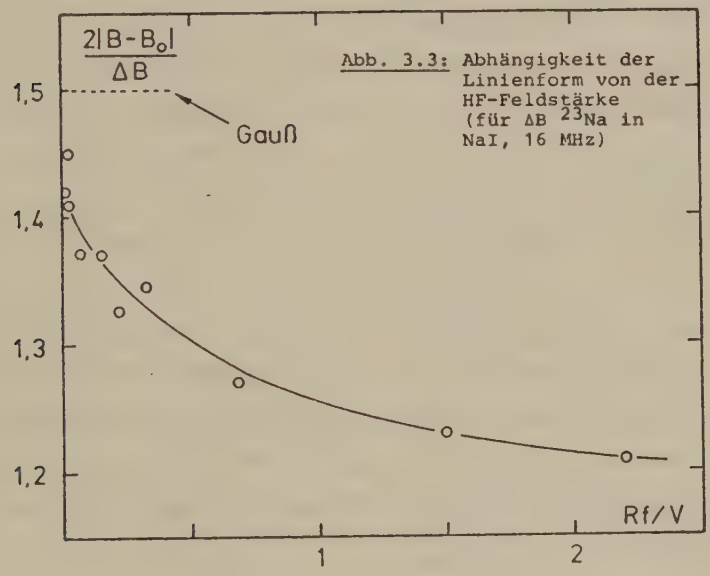



Abb. 3.3: Abhängigkeit der Linienform von der HF-Feldstärke (für ΔB $^{23}$Na in NaI, 16 MHz)

wie sie für die zugrundeliegende Messung (ΔB $^{23}$Na in NaI, T=25°C) erwartet wird, nur bei sehr geringer Sendeleistung beobachtet wird. Eine ausführliche Diskussion der aufgetretenen Linienformen wird an späterer Stelle (5.1.1.1) gegeben.

Allgemein wurde für die Messungen die maximale Intensität des eingestrahlten HF-Feldes stets so gering gewählt, daß eine Verdoppelung der Sendeleistung noch zu einer Verdoppelung der Signalintensität führte. Die Amplitude des Modulationsfeldes betrug immer weniger als die Hälfte der Linienbreite. Als Modulationsfrequenz wurde für alle Messungen 20 Hz gewählt.
Bei ausreichenden Signal-Rausch-Verhältnissen ($\geq$5) wurde das differenzierte Absorptionssignal direkt mit einem eingebauten Schreiber registriert. Der Fehler der Linienbreite für eine Einzelmessung ist kleiner als 10 %. Für jede Temperatur wurden 5-10 Einzelmessungen durchgeführt und der Mittelwert der Linienbreite als $\Delta B$ angegeben. Dadurch sinkt die Fehlergrenze auf $\leq$5 %. Dieser Wert gilt für die später erläuterten Linienverschmälerungen an $^{7}Li$ und $^{23}Na$ (Ausnahme: Messungen unterhalb Raumtemperatur, siehe später).
Bei Messungen an Isotopen mit hoher Kernspinquantenzahl (I>3/2) und großem Quadrupolmoment, siehe Tab. 2.1, traten in der Regel so geringe Signal-Rausch-Verhältnisse ($\approx$2) auf, daß Einzelmessungen nicht zu einem quantitativ auswertbaren Signal führten. Durch die Linienbreitenmessungen an $^{127}I$ wird beispielsweise nur der Zentralübergang der Absorption erfaßt, siehe 2.3.6.2. Die Intensität der einzelnen Übergänge $m \leftrightarrow m+1$ ist proportional zu

$$C_m \sim \frac{I(I+1) - m(m+1)}{I(I+1)\ (2I+1)}$$

(Kanert, 1971). Daraus folgt für den Fall, daß nur der Zentralübergang experimentell erfaßt wird, für $^{127}I$ (I=5/2) eine beobachtete Intensität von nur etwa 25 % der Gesamtintensität des

Signals. Für $^{133}Cs$ (I=7/2) erhält man analog 19 %. Die effektive Intensität des $^{127}I$-Signals wird durch weitere Effekte noch zusätzlich herabgesetzt:

1) die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von $^{127}I$ zeigt in den dotierten Proben häufig Linienbreitenmaxima, siehe Kapitel 5. Dabei erreicht die Linienbreite recht hohe Werte, typischerweise zwischen 10 und 40 Gauss. Versteht man unter der Signalintensität vereinfacht die Fläche unter dem Signal, so ist diese in erster Näherung unabhängig von der Linienbreite. Dadurch besteht die Gefahr, daß stark verbreiterte Linien "im Rauschen verschwinden".
2) das Signal darf von der Durchlaßkurve des Probenkopfes nicht beeinflußt werden. Für breite Signale müssen daher Sende- und Empfangsteil des Probenkopfes auf eine große Bandbreite und damit notwendig verbunden geringe Empfindlichkeit eingestellt werden.

Um eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses zu erzielen, wurden die Einzelmessungen an den Kernen mit I>3/2 daher mit einem digitalen Mittelwertbildner (Nicolet, Typ 1020A) aufaddiert. Zusätzlich war es notwendig, häufig auftretende Störimpulse durch große Zeitkonstanten zu unterdrücken. Damit ergaben sich recht lange Meßzeiten, typisch $\geq$30 min. für eine Einzelmessung. In der Regel wurden 2-4 Einzelmessungen zu einem Gesamtsignal aufaddiert. Die später angegebenen Werte für die Linienbreite ergeben sich aus mindestens drei solcherart gemittelten Messungen. Als maximale Fehlergrenze für Einzelangaben von

hohen Linienbreitenwerten ($\geq$20 G) erhält man ±15 %.
Bei den später beschriebenen Auswerteverfahren (siehe Kapitel 5), wird jeweils der Verlauf der Linienbreite über viele bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene Meßwerte gemittelt. Die Fehlergrenzen der üblicherweise hieraus bestimmten Aktivierungsenergien liegen daher deutlich niedriger als diejenigen für die Einzelwerte der Linienbreite. Die Fehlergrenzen für die Aktivierungsenergien, die man aus den Linienverschmälerungen in dieser Arbeit bestimmt, betragen in der Regel 5-7 %, diejenigen aus Maxima der Linienbreite 7-10 %.
Durch die Verwendung des Mittelwertbildners war es möglich, die differenzierten Linienformen zu integrieren. Die integrierten Signale wurden dazu benutzt, Verzerrungen der Signalformen zu erkennen und die auftretenden Linienformen zu bestimmen. Eine rechnerische Glättung der gemittelten Kurvenverläufe durch einen programmierbaren Tischrechner (Hewlett-Packard, Typ 9810), der über ein Interface (Nicolet, Typ 191) mit dem Mittelwertbildner verbunden war, erzielte keine merkliche Verbesserung der Auswertbarkeit der Signale.
Bei den Messungen unterhalb Raumtemperatur beeinflussen Isolationsverluste im Zuleitungssystem zwangsläufig die Temperatur im Probenkopf. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, die eingestellte Temperatur länger als 15 min. auf ±0,5°C konstant zu halten. Daher konnten für diese Messungen keine Mittelungen durchgeführt werden. Daraus ergeben sich für die Linienbreitenangaben der Linienverschmälerung von $\Delta B$ $^7$Li, die teilweise unterhalb Raumtemperatur einsetzt, siehe 5.1.1. Fehlergrenzen von ±10 % auch für schmale Linien.

## 3.2 Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit

Die Bestimmungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1$ wurden an einem Impulsspektrometer BKR-321 s (Bruker-Physik, Karlsruhe) durchgeführt. Für Feldstärken bis 14 kG stand ein Eisenmagnet (Bruker-Physik) zur Verfügung, zur Erzielung höherer Feldstärken (bis ca. 56 kG) diente ein Kryomagnet der Fa. Oxford Instruments. Ein Blockschaltbild des Spektrometers ist in Abb. 3.4 wiedergegeben.

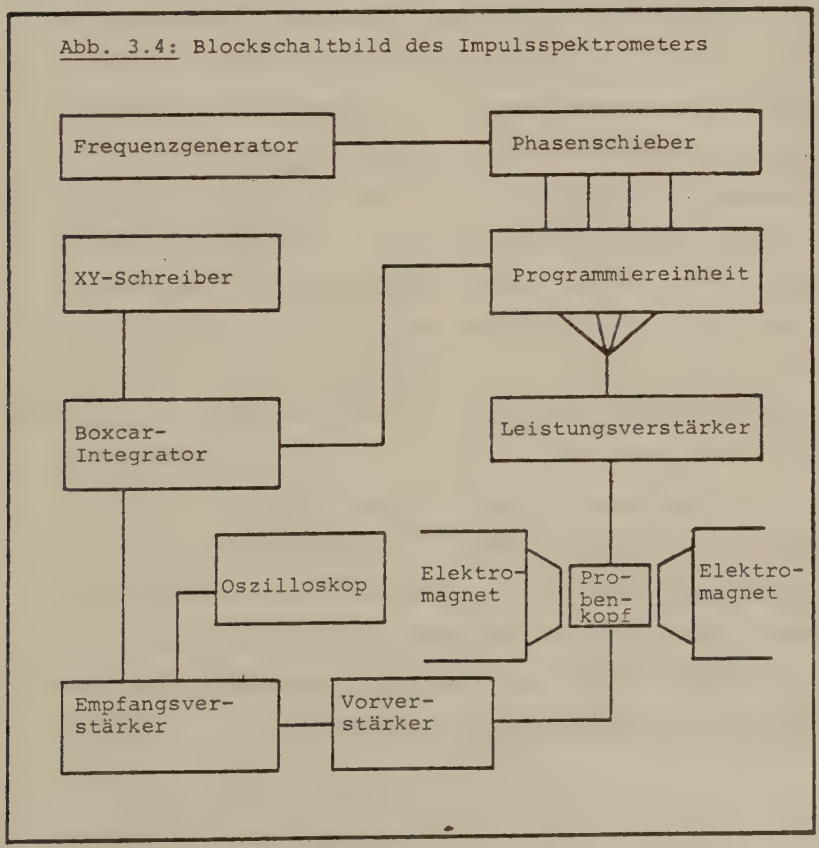



Abb. 3.4: Blockschaltbild des Impulsspektrometers

Eine ausführliche Beschreibung des Spektrometers und der Probenköpfe gibt Oei (1977), detaillierte Ausführungen über die Meßmethodik findet man beispielsweise bei Laukien (1958) und Farrar (1971). Daher werden im folgenden die Funktionweise des Spektrometers und die stets verwendete Meßmethode, die sogenannte '$180^{\circ}$-$\tau$-$90^{\circ}$ Impulsfolge' nur kurz skizziert.

Die Temperatur der Probe wird über eine bifilar gewickelte Heizung aus nicht magnetischem Widerstandsdraht (Chronix, Vereinigte Deutsche Metallwerke AG) eingestellt. Zur Kühlung des Probenkopfes nach außen und zur besseren Temperaturkonstanz wird der Außenmantel des Probenkopfes von thermostatisiertem Wasser durchflossen. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Mantelthermoelement, dessen Spitze sich unmittelbar unterhalb der Probe befindet. Bei $500^{\circ}$C beträgt der Temperaturgradient über der Probe etwa $1^{\circ}$C. Das Quarzröhrchen, in dem die Probensubstanz eingeschmolzen ist, wird von der eng anliegenden Probenspule umgeben, die als Sende- und Empfangsspule fungiert.
Die Umstellung von Puls- auf Empfangsbetrieb erfolgt durch eine Diodenschaltung mit einer Ansprechzeit von etwa 4 µs. Verbunden mit den jeweiligen Pulslängen ergibt sich hieraus die Limitierung des Meßverfahrens in Bezug auf extrem kurze Relaxationszeiten. Die Probenspule wird für jede Meßfrequenz nach semiempirischen Beziehungen (Schneider, 1974) aus Silber- oder Platindraht separat angefertigt. Ebenso wird das Schwingkreissystem des Probenkopfes jeweils erneut abgestimmt und gegebenenfalls während der Messung nachjustiert.

Durch einen Hochfrequenzimpuls wird in der Probenspule ein Magnetfeld erzeugt, das die in der Probe vorliegende Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z^o$ in die negative z-Richtung klappt ($180^o$-Impuls). Die Dauer des Impulses muß kurz gegen die Relaxationszeit $T_1$ sein, damit während des Impulses noch keine nennenswerte Relaxation stattfinden kann. Nach einer Verzögerungszeit $\tau$ wird durch einen weiteren HF-Impuls die zur Zeit $t=\tau$ vorhandene Magnetisierung $M_z(t)$ in die x-y Ebene umgeklappt ($90^o$-Impuls). Die Präzession der Magnetisierung führt zu periodischen Schwankungen des Magnetfeldes in x-Richtung und induziert in der Empfangsspule eine Wechselspannung, die phasenempfindlich gleichgerichtet und registriert wird. Die Größe dieser Spannung ist ein Maß für $M_z(t)$. Nach Abklingen der Relaxation ($t \geq 5T_1$) kann die Impulsfolge wiederholt werden. Zur Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird die Signalspannung eines kleinen Tastintervalls (ca. 0,5-1 µs) mit Hilfe eines Boxcar-Integrators für einen festen Zeitpunkt t zwischen den Impulsen über mehrere Messungen aufsummiert und der Mittelwert analog auf einem X-Y Schreiber registriert. Die Relaxationszeit $T_1$ kann aus der Abhängigkeit der Signalspannung ($\sim M_z(t)$) von der Verzögerungszeit $\tau$ berechnet werden.

Bei den $T_1$-Messungen an $^7Li$ und $^{23}Na$ ergab sich stets ein Zeitgesetz erster Ordnung für den Verlauf von $M_z(t)$. Die Auswertung erfolgte anhand der in 2.3.4 und 2.3.6 ausführlich dargestellten Grundlagen. Die Fehlergrenze für die Einzelbestimmungen von $T_1$ hängt vom jeweiligen Signal-Rausch-Verhältnis und der Anzahl der Mittelungen des Integrators ab. Letztere wird durch die Re-

laxationszeit bestimmt. Für Relaxationszeiten deutlich unter einer Sekunde lag die Reproduzierbarkeit der $T_1$ Werte in der Regel bei ±3 %, bei langen Relaxationszeiten (>1 s) ergab sich ±8 %.

Auf die Verhältnisse bei den Spin-Gitter-Relaxationsmessungen an $^{127}I$ wird an späterer Stelle (5.2.4) noch ausführlich eingegangen.

## 3.3 Messungen der Leitfähigkeit

Alle Leitfähigkeitsmessungen in dieser Arbeit wurden mit Wechselstrom durchgeführt, um Polarisations- und Zersetzungserscheinungen auszuschließen. Die Bestimmung der Leitfähigkeit erfolgte nach der Methode des Spannungsabfalls. Dabei wird der Widerstand der Probe $R_x$ mit einem bekannten Vergleichswiderstand $R_n$ in Reihe geschaltet und die Spannung $U_o$ angelegt. Fällt bei Anlegen von $U_o$ an $R_n$ über den Vergleichswiderstand die Spannung $U_n$ ab, so folgt für einen rein ohm'schen Widerstand der Probe:

$$R_x = R_n \left(\frac{U_o}{U_n} - 1\right).$$

Das Ersatzschaltbild der Probe (zylindrischer Preßkörper zwischen parallelen Elektroden) entspricht jedoch der Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes mit einer Kapazität $C_p$, siehe Abb. 3.5.

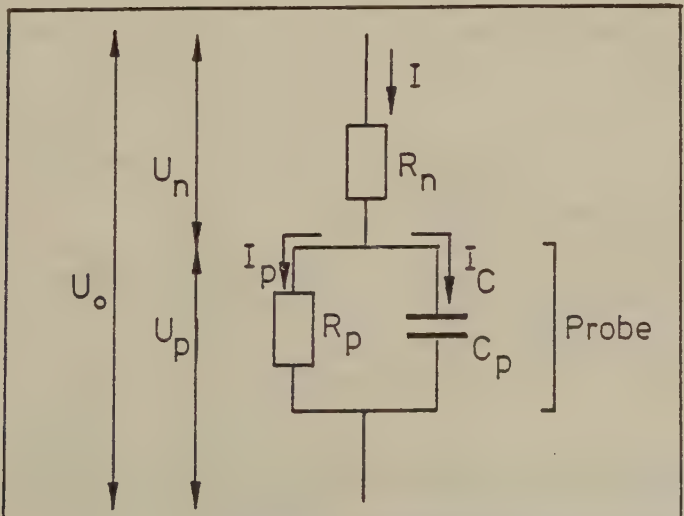



Abb. 3.5: Ersatzschaltbild

Aus der Abb. 3.5 geht hervor, daß nach der Spannungsabfallmethode als direkte Meßgröße die Impedanz $|Z|$ der Probe bestimmt wird. Für $|Z|$ gilt:

$$|Z| = \frac{R_P}{\sqrt{1 + (\omega C_P R_P)^2}}$$

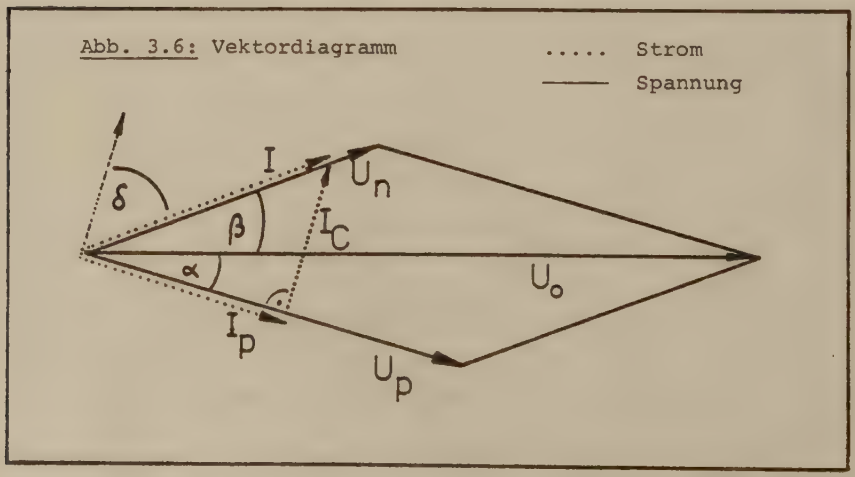
mit $\omega = 2\pi\nu$. Das dem Ersatzschaltbild entsprechende Vektordiagramm für Strom und Spannung (Abb. 3.6) zeigt, daß die Spannung $U_P$ über der Meßprobe der Gesamtspannung $U_o$ um einen Phasenwinkel $\alpha$ vorauseilt, diese wiederum der Spannung $U_n$ um den Winkel $\beta$. Durch die Wahl der Meßbedingungen zu $R_n << R_P$ $(R_P/R_n \approx 10^2)$ ergibt sich:

$U_n << U_P \approx U_o$ und damit $\alpha << \beta$

Daraus folgt für den Widerstand der Probe:

$$R_P = R_n \left(\frac{U_n}{U_o} - 1\right) \frac{1}{\cos\beta}$$

Abb. 3.6: Vektordiagramm



Als zusätzliche Meßgröße muß demnach die Phasenverschiebung zwischen der Gesamtspannung $U_o$ und der über den Vergleichswiderstand $R_n$ abfallenden Spannung $U_n$ bestimmt werden. Die spezifische Leitfähigkeit der Probe ergibt sich schließlich zu:

$$\sigma = \frac{1}{R_p} \cdot \frac{l}{A}$$

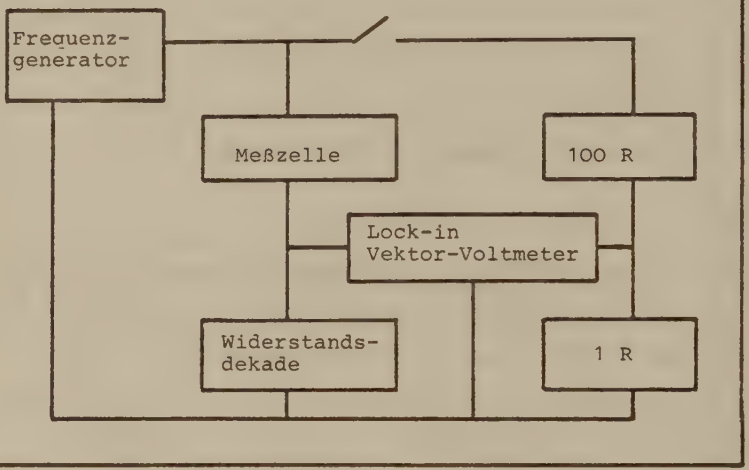
wobei l/A der Geometriefaktor der Probe ist.

### 3.3.1 Apparatur und Meßzelle

In Abb. 3.7 ist das Blockschaltbild der für die Leitfähigkeitsmessungen verwendeten Meßapparatur wiedergegeben. Als Stromquelle dient ein Sinusgenerator der Fa. Philips (Typ 5125). Die Gesamtspannung $U_o$ fällt über der Probe und dem Vergleichswiderstand $R_n$ ab. Als Vergleichswiderstand dient eine Widerstandsdekade mit Metallfilmwiderständen (Fa. Draloric, Genauigkeit <0,1 %) von 1 bis $10^5$ Ω. Alle Widerstände sind doppelt vorhanden, so daß die Reproduzierbarkeit von $R_n$ bei jeder Einzelmessung überprüft werden kann. Die über $R_n$ abfallende Spannung $U_n$ wird durch einen als Vektor-Voltmeter geschalteten Lock-In Verstärker (Fa. Princeton Applied Research, Typ 129) bestimmt. Die Anzeige des Phasenwinkels zwischen Meß- und Referenzspannung erfolgt direkt in Grad, die Referenzspannung wird frequenzsynchron dem Sinusgenerator entnommen. Geringfügige, zuleitungsbedingte Phasenverschiebungen werden durch den Meßverstärker kompensiert.
Da der Lock-In nur für Eingangsspannungen bis 250 mV ausgelegt

ist, wird der Meßbereich durch einen Spannungsteiler (1:100) erweitert. Die Meßwerte können dem Lock-In als analoge Spannungen entnommen und auf einem X-Y Schreiber (Hewlett-Packard, Typ 7046 A) registriert werden.

Abb. 3.7: Prinzipschaltbild

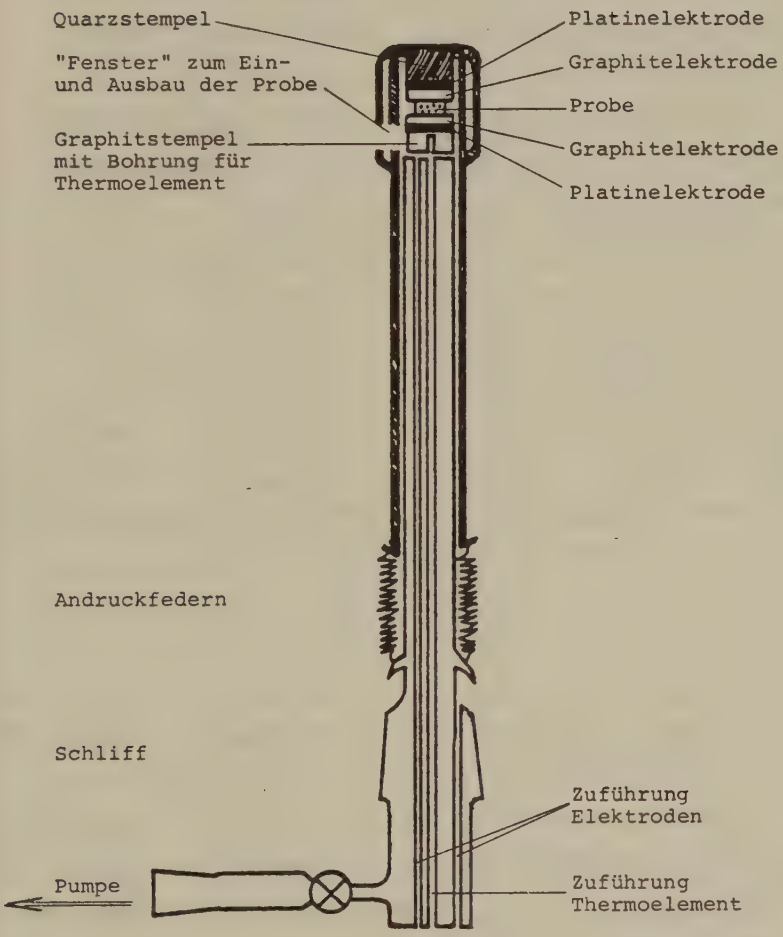



Bei kleinen Probenwiderständen (<80 Ω) reicht die Leistung des Sinusgenerators nicht aus, die vorgegebene Spannung $U_o$ aufrecht zu erhalten. Aus diesem Grund wird die Ausgangsspannung des Generators stets durch ein Oszilloskop (Tektronix, Typ 7704) überprüft. Treten Verzerrungen der sinoidalen Kurvenform auf, so wird $U_o$ verringert, bis wieder ein exakt sinusförmiger Verlauf der Spannung zu beobachten ist.

Der Aufbau der Meßzelle ist in Abb. 3.8 dargestellt. Die Zelle besteht vollständig aus Quarz und ist vakuum- und gasdicht. Die Probe (zylindrischer Preßkörper, Ø=7 mm, h=1-2 mm) befin-

Abb. 3.8:

# Meßzelle



det sich zwischen zwei Graphitscheiben (Ø=10 mm, h=1,5 mm), die wiederum zwischen zwei Platinelektroden (Ø=12 mm, h=1 mm) plaziert sind. Die Zuleitungen der Elektroden bestehen aus Platindraht (Ø=0,5 mm), der an die Elektroden angeschweißt ist und in der Zelle durch Kapillaren geführt wird. Die Spitze des Thermoelementes endet in einem Graphitblock unterhalb der Probe und ist von dieser weniger als 3 mm entfernt. Der Austritt der Zuleitungen für die Elektroden und das Thermoelement ist vakuumdicht verklebt. Während der Messung wird die Probe durch ein Andrucksystem aus Stahlfedern zwischen den Elektroden gehalten. Der Ein- und Ausbau von Probe und Graphitscheiben erfolgt durch ein "Fenster" im oberen Innenteil der Zelle, siehe Abb. 3.8. Stahlfedern, Schliff und Klebestellen befinden sich während der Messung außerhalb des beheizten Bereiches, so daß Verunreinigungen beispielsweise durch erhitztes Schliffett oder Klebemasse ausgeschlossen sind.

### 3.3.2 Durchführung der Messungen

Vor der Messung wird die gesäuberte Zelle bei einer Temperatur von ca. 700°C im Hochvakuum ($P \leq 2 \times 10^{-6}$ Torr) etwa 10 Stunden lang ausgeheizt. Die mit viel bi-destilliertem Wasser gespülten Graphitelektroden werden separat im Vakuum bei etwa 1000°C (3 h) ausgeheizt. Die Herstellung des Preßkörpers und der Einbau in die Meßzelle geschieht in einem Handschuhkasten unter trockenem Argon, siehe 4.6. Danach wird die Meßzelle mehrfach mit $N_2$ (g) (99,996 %, Messer-Griesheim) gespült und zwischenzeitlich je-

weils evakuiert. Anschließend beläßt man einen Restdruck von etwa 300 Torr Stickstoff in der Zelle und heizt auf eine Temperatur auf, die ca. 30°C unterhalb des Schmelzpunktes der Probensubstanz liegt. Bei dieser Temperatur wird der Preßkörper über Nacht getempert, um durch eine leichte plastische Verformung einen guten Kontakt zwischen Elektroden und Probe zu erhalten. Zusätzlich kann danach davon ausgegangen werden, daß sich die Geometrie der Probe, die in die Auswertung eingeht, bei Messungen zu tieferen Temperaturen nicht mehr ändert. Vor und nach der Messung der Leitfähigkeit wird der Geometriefaktor des Preßkörpers mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Hat nach der Messung die Dicke der Probe um mehr als 0,1 mm abgenommen, wird die Meßreihe verworfen. Für die Messungen wird die Zelle waagerecht so in einen Ofen plaziert, daß sich die Probe im geometrischen Mittelpunkt des Ofens befindet.
Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Thermoelement beträgt für Temperaturen zwischen 100 und 600°C weniger als 0,5°C, für 700°C bestimmt man 1°C. Ein möglicher Temperaturgradient über der Probe liegt mit etwa 0,25°C innerhalb der Meßgenauigkeit für die Temperatur. Durch einen Vergleich mit einem werksseitig geeichten Thermoelement (Fa. Philips) ergab sich, daß die angezeigte Temperatur zwischen 100 und 600°C um weniger als ±1°C von der wahren Temperatur abweicht (Reininghaus, 1980). Allerdings können trotz der Verwendung eines Mantelthermoelementes Alterungserscheinungen nicht ausgeschlossen werden.

Die Meßfrequenz für alle Messungen betrug 1 kHz, da in Vorversuchen festgestellt wurde, daß nur im Frequenzbereich zwischen

etwa 0,5 und 5 kHz die Frequenzabhängigkeit des Widerstandes geringer als 1 % war.

Als Ursache für die Frequenzabhängigkeit von experimentell bestimmten Widerstandswerten werden vornehmlich drei Effekte diskutiert:

1) an der Grenzfläche Probe-Elektrode bilden sich Raumladungen aus, die eine Gegenspannung erzeugen und den Stromfluß erniedrigen. Da die Ausbildung der Raumladungen eine endliche Zeit benötigt, kann der Effekt durch die Wahl ausreichend hoher Meßfrequenzen unterbunden werden (Friauf, 1954)
2) eventuell zwischen Probe und Elektroden vorhandene Luftspalte wirken als zusätzliche Kondensatoren und erhöhen den Widerstand (Miliotis, 1969). Auch dieser Effekt wird durch ausreichend hohe Meßfrequenzen ausgeschlossen. Zudem ist das Vorhandensein von Luftspalten in den eigenen Messungen nach dem zuvor beschriebenen Tempern der Proben nicht wahrscheinlich.
3) bei tiefen Temperaturen kann die Umorientierung von Assoziat-Dipolen einen Beitrag zur Wechselstromleitfähigkeit liefern, ohne zum Ladungstransport beizutragen (Breckenridge, 1950). Die Reorientierungsfrequenzen liegen in den Alkalihalogeniden jedoch so hoch (Dryden, 1957), daß bei der benutzten Meßfrequenz von 1 kHz hieraus kein verfälschender Einfluß zu erwarten ist.

Für jede Temperatur wurden 4-8 unabhängige Einzelmessungen durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit ist stets besser als ±1,5 %, wenn berücksichtigt wird, daß Änderungen der Temperatur um

$\pm 0{,}5\,^{\circ}C$, die infolge von Regelschwankungen auftreten, bereits zu signifikanten Änderungen des experimentell bestimmten Widerstandswertes führen. Setzt man für die Leitfähigkeit eine Beziehung der Form $\sigma = C/T \exp -(E_a/kT)$ an, so läßt sich der Einfluß der Ungenauigkeit in der Temperaturbestimmung (siehe vor) auf die Leitfähigkeit nach

$$\left|\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right| = \left(\frac{E_a}{kT^2} - \frac{1}{T}\right) |\Delta T|$$

bestimmen. Man erkennt, daß der relative Fehler in $\sigma$ von der Meßtemperatur und der bei dieser Temperatur herrschenden Aktivierungsenergie abhängt. Ein einheitlicher Wert für die Genauigkeit der angegebenen Leitfähigkeitswerte kann daher nicht bestimmt werden. In der folgenden Tabelle sind einige ausgewählte Beispiele für $|\Delta\sigma/\sigma|$ und für $|\Delta T| = 1{,}25$ K aufgeführt.

| $T/^{\circ}C$ | $E_a/eV$ | $100\left\lceil\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right\rceil$ |
|---|---|---|
| 200 | 0,6 | 3,6 |
| 400 | 0,6 | 1,7 |
| 400 | 1,6 | 5,0 |
| 600 | 1,6 | 2,9 |

## 4. Substanzeigenschaften und Probenherstellung

Bis auf CsI, das ein Gitter vom CsCl-Typ besitzt, kristallisieren die Alkaliiodide in der NaCl-Struktur. In der folgenden Tabelle sind einige wichtige physikalische Daten der Alkaliiodide zusammengestellt:

Tab. 4.1

| Substanz | Strukturtyp | Gitterkonstante a) | $r_{Kation}$ a) | Dichte bei 25 °C b) | Gitterkonstante aus Ionenradien berechnet |
|---|---|---|---|---|---|
| | | (Å) | (Å) | (g $cm^{-3}$) | (Å) |
| LiI | NaCl | 6,05 | 0,74 | 3,494 | 5,78 |
| NaI | NaCl | 6,46 | 1,02 | 3,667 | 6,34 |
| KI | NaCl | 7,05 | 1,38 | 3,13 | 7,04 |
| RbI | NaCl | 7,33 | 1,49 | 3,55 | 7,28 |
| CsI | CsCl | 4,56 | 1,70 | 4,510 | 4,45 |

a) Wells (1975)

b) Weast (1976)

Der Radius des Iod(-1)ions beträgt 2,15 Å (Wells, 1975). Von den recht unterschiedlichen Werten, die man in der Literatur für die Radien der Kationen findet, wurden diejenigen aufgeführt, die für die in den Alkaliiodiden vorliegende Koordinationszahl bestimmt wurden. Der Unterschied zwischen berechneten und experimentell bestimmten Gitterkonstanten weist auf die geringe physikalische Aussagekraft hin, mit der die Angabe von Ionenradien oft verbunden ist. Der in Tab. 4.1 aufgezeigte Unterschied ist für die Alkalihalogenide bei den Iodiden am größten (Stern, 1959).

Die in Kernresonanz- und Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Meßgrößen werden in empfindlicher Weise vom Vorhandensein von Fremdionen ("Verunreinigungen") beeinflußt. Für die in dieser Arbeit aufgeführten Systeme sind dabei zwei Störungen von besonderer Bedeutung: Das Vorhandensein von

a) Fremdkationen, die eine höhere Wertigkeit als +1 besitzen

b) Hydroxid- bzw. Oxidmolekeln

in den Proben.

Unter den Alkalihalogeniden sind die Iodide die gegenüber Wasser und Sauerstoff empfindlichsten Substanzen. Diese Empfindlichkeit steigt von CsI auf LiI an, so daß LiI die am schwierigsten wasserfrei herzustellende Substanz ist. Wohl aus diesem Grunde wird wasserfreies LiI in einem für die Untersuchungen ausreichendem Reinheitsgrad kommerziell nicht angeboten. Mit Ausnahme des Lithiumiodids konnten alle Alkaliiodide als "suprapure", wasserfreie Substanzen (Fa. Merck, Darmstadt) bezogen werden. Für diese Qualitätsklasse garantiert der Hersteller Höchstwerte für die Konzentration der einzelnen Verunreinigungen (typische Angabe für Metalle: zwischen $10^{-6}$ und $10^{-5}$ Gewichtsprozent). Berechnet man aus diesen Angaben die Konzentrationen an freien Kationenleerstellen, die in den reinen Substanzen maximal vorliegen können, so erhält man folgende Werte: NaI $9 \cdot 10^{-6}$, KI $8 \cdot 10^{-6}$, RbI $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ und CsI ca. $10^{-4}$ (alle Angaben als Molenbruch).

Im Gegensatz zu den höheren Homologen beträgt der Gesamtverunreinigungsgrad in wasserfrei angebotenem LiI in der Regel etwa 1 Gewichtsprozent. Aus diesem Grunde wurde für die Untersuchungen

an LiI ein LiI-Hydrat mit niedrigem Verunreinigungsgrad selbst entwässert. Ausgangssubstanz für die Probenherstellung war hier $LiI \approx 2\ H_2O$ (geschmolzen, rein, Fa. Merck, Darmstadt). Aus den Angaben des Herstellers läßt sich für diese Substanz der maximale Molenbruch an mehrwertigen Fremdkationen zu $3 \times 10^{-4}$ abschätzen.

## 4.1. Trocknung der Ausgangssubstanzen

Mit Ausnahme des Lithiumiodids wurden alle Alkaliiodide zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren vor ihrer Verwendung bei einer Temperatur, die 100-150 °C unter dem jeweiligen Schmelzpunkt lag, im Vakuum ausgeheizt, bis ein Druck kleiner als $5 \times 10^{-6}$ mbar erzielt wurde. Nach dieser Behandlung ergaben sich bei KI, RbI und CsI keinerlei Anzeichen für eine verbliebene Restverunreinigung mit $H_2O/OH^-$ oder Oxid (beispielsweise keine Haftung an Quarz, siehe später). $LiI \approx 2\ H_2O$ und NaI jedoch konnten nicht auf solch einfache Weise getrocknet werden.

Im Falle des $LiI \approx 2\ H_2O$ z.B. darf der Druck bei Raumtemperatur zunächst $10^{-3}$ mbar nicht unterschreiten, da sonst die Substanz bereits bei dieser Temperatur schmilzt und regelrecht siedet. Dabei reißt das entzogene Wasser deutliche Mengen von LiI mit sich, die sich in den Hähnen der Vakuumapparatur niederschlagen und diese zusetzen, so daß die Trocknung abgebrochen werden muß. Durch vorsichtiges Regulieren des Druckes und darauf folgende Erhöhung der Temperatur gelangt man zu Werten von ca. $10^{-5}$ mbar bei 300 °C. Bei höheren Temperaturen kann keine weitere Entfernung von Wasser mehr festgestellt werden.

Mit Hilfe einer elektronischen Mikrowaage 4410 der Fa. Sartorius wurde die Entwässerung der Substanz quantitativ verfolgt. Diese Waage erlaubt aufgrund ihrer Konstruktionsweise eine große räumliche Trennung von Wägeraum und Wägeelektronik. Dadurch ist es möglich, das Gewicht von Substanzen in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung der die Probe umgebenden Gasatmosphäre zu bestimmen. Zur Beobachtung der Entwässerung wurden ca. $10^{-2}$ mol der Ausgangssubstanz in ein offenes Quarztöpfchen (Durchmesser 1,5 cm, Höhe 1,5 cm) eingefüllt und dieses mittels Quarzfäden derart an der Waage befestigt, daß sich das Gefäß im Zentrum eines 35 cm langen Röhrenofens ($\varnothing_{außen}$ 25cm, $\varnothing_{innen}$ 3 cm) befand. Im vorliegenden Fall beträgt die Ablesegenauigkeit des Wägesystems nach entsprechender Austarierung 10 µg. Zur Vermeidung einer Kontaminierung der Apparatur mit Iod bei einer evtl. auftretenden Zersetzung des LiI wurden ca. 5 cm ober- und unterhalb der Substanz Filter aus Silberwolle eingebaut. Zu Beginn des Versuchs wurde ein Druck von 3 x $10^{-3}$ mbar eingestellt und zunächst konstant gehalten. Die Temperatur wurde in Schritten von 2 °C/h erhöht. Trat hierbei ein Anstieg des Druckes ein, so wurde die Temperatur konstant gehalten, bis wieder ein Druck von 3 x $10^{-3}$ mbar erzielt werden konnte. Die Regelung der Temperatur erfolgte von Hand. Das Gewicht der Probe konnte während des Versuchs kontinuierlich abgelesen werden.

Eine typische Gewichts/Temperaturkurve ist in Abb. 4.1 wiedergegeben, die zeitliche Abhängigkeit wurde nicht mit aufgetragen. Die Auswertung ergibt, daß die vorliegende Substanz etwa die Summenformel LiI x 1,7 $H_2O$ besaß, falls schließlich reines LiI

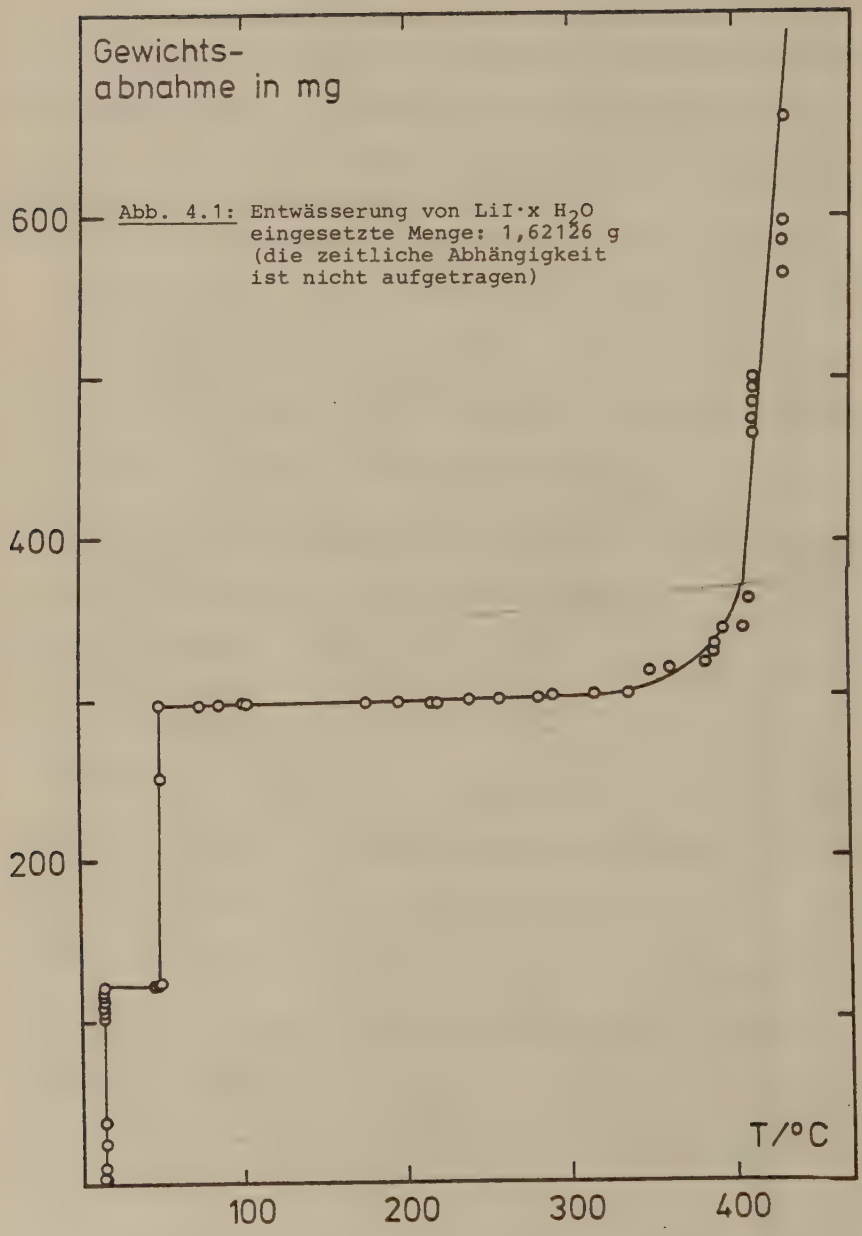



Abb. 4.1: Entwässerung von $LiI \cdot x\ H_2O$
eingesetzte Menge: 1,62126 g
(die zeitliche Abhängigkeit
ist nicht aufgetragen)

vorliegt. Verfährt man mit der Entwässerung wie zuvor beschrieben, so werden etwa 0,7-0,75 mol $H_2O$ pro LiI-Einheit bereits bei Raumtemperatur abgegeben. Bei 50 °C erfolgt eine weitere Gewichtsabnahme, die etwa 1 - 1,05 mol $H_2O$ pro LiI-Einheit entspricht. Wird die Temperatur weiter erhöht, so setzt eine Gewichtsabnahme erst wieder oberhalb 340 °C ein. Diese strebt unterhalb des Schmelzpunktes der Substanz keinem Endwert zu, vielmehr tritt hier ein fortlaufender Gewichtsverlust auf, der bei höheren Temperaturen noch beschleunigt wird. Zur Auswertung wurde daher angenommen, daß oberhalb 50 °C im Vakuum nur noch wasserfreies LiI stabil ist. Die Gewichtsabnahme der Substanz bei hohen Temperaturen wurde auf Sublimation der Probe zurückgeführt.
Die quantitative Entwässerung von LiI x 1 $H_2O$ bereits bei 50 °C im Vakuum steht im Widerspruch zu Ergebnissen von Manewa und Fritz (1973), die für die Reaktion LiI x 1 $H_2O \rightarrow$ LiI + $H_2O$ in einem trockenen Stickstoffstrom einen Temperaturbereich von 134-190 °C angeben. Eine Erklärung für diese beträchtliche Diskrepanz könnte aus der langsamen Gleichgewichtseinstellung der betrachteten Reaktionfolgen (Cohen - Adad, 1967). Die zuvor beschriebene Entwässerung von LiI x 1,7 $H_2O$ erforderte einen zeitlichen Aufwand von 15 Tagen, während Manewa und Fritz ihre Daten bei einer konstanten Aufheizrate von 5 °C/min. bestimmten. Insgesamt allerdings differieren die in der Literatur von verschiedenen Autoren für das System LiI-$H_2O$ angegebenen Daten über Existenz, Zusammensetzung und Schmelzpunkt der einzelnen Verbindungen beträchtlich, wie folgende Tabelle verdeutlicht:

Tab. 4.2: Schmelzpunkte im System LiI-$H_2O$

| Verbindung: | Schmelzpunkte/°C | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| LiI | - | - | 446 | 450 | - |
| LiI x 0,5 $H_2O$ | n.ex. | 135 | - | - | - |
| LiI x 1 $H_2O$ | 128 | 131 | - | 300 | 131 |
| LiI x 2 $H_2O$ | 80 | 79 | - | 80 | 78 |
| LiI x 3 $H_2O$ | 70 | 75 | 63 | 73 | 75,5 |
| $Li_2(OH)I$ | 179 | n.ex. | | | |
| $Li_5(OH)_4I$ | 303 | n.ex. | | | |
| Eutektika: | | | | | |
| 'LiI x 0,9 $H_2O$' | 125 | 121 | | | |
| 'LiI x 1,3 $H_2O$' | 77 | | | | |
| 'LiI x 1,7 $H_2O$' | | 77 | | | |
| 'LiI x 2,1 $H_2O$' | | 69 | | | |
| 'LiI x 2,5 $H_2O$' | 66 | | | | |
| | Hartwig 1981 | Hüttig 1921 | Jackson 1969 | Weast 1976 | Slonim 1929 |

In einer jüngeren Arbeit von Skarstadt und Mitarbeitern (1981) wird sogar die Behauptung aufgestellt, daß wasserfreies LiI nicht existent ist.

Schmilzt man LiI, das wie oben beschrieben getrocknet wurde, in Quarzgefäßen auf, so klebt der erstarrte Schmelzkörper am Quarz und läßt sich mechanisch nicht mehr einwandfrei von der Gefäßwand trennen. Diese Haftung ist mitunter so stark, daß beim Abschrecken der Schmelzen die Quarzgefäße zerstört werden. Nach

längerem Einwirken einer LiI-Schmelze (>0,5 h) auf das Gefäß kann eine leichte Trübung und Ätzung des Quarzes beobachtet werden. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch im Vakuum getrocknetes NaI. Ein Gewichtsverlust des Gefäßmaterials nach mehrstündiger Behandlung mit einer solchen Schmelze kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Gefunden werden Werte von ca. 0,5 mg Verlust auf 8 g Gefäßgewicht. Da zwischen den Wägungen jedoch das Gefäß gesäubert und getrocknet werden muß, kann dieser Wert nicht eindeutig auf Gewichtsverlust durch Ätzung zurückgeführt werden.

Das oben beschriebene Haften an Quarz deutet auf das Vorliegen von Oxid/Hydroxid-Verunreinigungen in getrocknetem LiI und NaI hin, siehe beispielsweise Wartenberg (1953, 1957) und Gründig (1960). Eine Verunreinigung der Proben mit $OH^-$ oder $O^{2-}$ jedoch ist besonders im Hinblick auf zwei hieraus resultierende Störungen zu vermeiden:

- Bei Anwesenheit von Sauerstoff besteht die Gefahr der Herauslösung von zusätzlichen Fremdionen aus dem Quarz (Wartenberg, 1953, 1957). So bildet mit $Li_2O$ verunreinigtes LiBr Lithiumsilikate mit dem Quarzgefäß (Sondern, 1977).
- Das Vorhandensein von $OH^-$ bzw. $O^{2-}$ greift in mehrfacher Weise direkt in die Fehlordnung des Kristalls ein. Bildet sich beispielsweise Alkalioxid vom Typ $M_2O$ in den Iodiden, so wird nach

$$M_2O \rightarrow 2\ M_M^x + O_I' + V_I^{\cdot} \qquad (4.1)$$

in Verbindung mit dem in den Kristallen vorherrschenden Schottky-Fehlordnungsgleichgewicht die Konzentration an Kationenleerstellen $V_M'$ zurückgedrängt. Reagiert ein zur Dotierung eingebautes

Kation $M^{2+}$ mit Sauerstoff zu MO, so wird die durch den Zusatz gewünschte Erhöhung der Kationenleerstellenkonzentration verringert. Hydroxidionen lagern sich bevorzugt an die mehrwertigen Kationen an und erzielen so den gleichen Effekt. Da der Assoziationsgrad solcher Hydroxidkomplexe vom jeweiligen Kation und der Temperatur abhängt, folgt hieraus eine weitere Beeinflussung der Konzentration der Kationenleerstellen im Kristall siehe z.B. Allen (1973) und Fritz (1963).

## 4.2 Halogenbehandlung

Eine Behandlung mit dem jeweiligen gasförmigen Halogen soll Oxid- und Hydroxidverunreinigungen aus den Alkalihalogeniden entfernen (Allen, 1973; Pershits, 1970). An NaI wurde eine solche Behandlung durchgeführt und das Ergebnis überprüft. Eine Schmelze zuvor im Vakuum getrockneten Natriumiodids wurde fünfmal für je 0,5 h einer Iodatmosphäre ($p(I_2)$ = 25 Torr) ausgesetzt. Anhand der Farbänderung des flüssigen Iodids von gelb zu tiefrot konnte das Eindringen des Iods und später die Entfernung beim jeweiligen Abpumpen aus der Schmelze optisch verfolgt werden. Derartig behandelte NaI-Proben zeigen in ihrem chemischen Verhalten, insbesondere der Wandhaftung, keinerlei Unterschiede zu lediglich getrockneten. Auch Kernresonanzmessungen an diesen Proben konnten keinen Reinigungseffekt bestätigen.

An dieser Stelle sollen kurz die Auswirkungen der verschiedenen Behandlungen - Trocknung, Einfluß von Iod, Sauerstoff oder Iod-

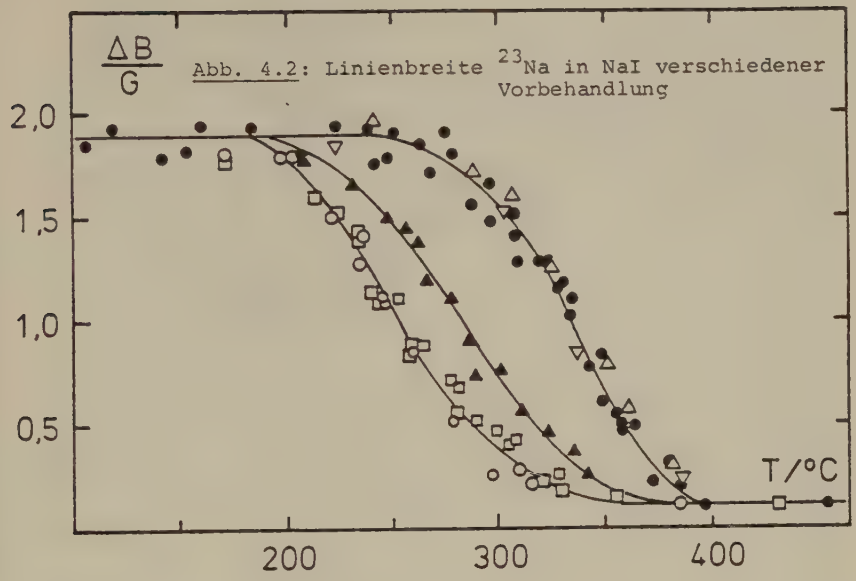



Abb. 4.2: Linienbreite $^{23}Na$ in NaI verschiedener Vorbehandlung

Behandlung: ● Trocknung im Vakuum
zusätzlich: ▽ mit Iod(g); ▲ mit HI(g), einmal; □ mit HI(g), mehrfach; △ mit HI(g), mehrfach, dann Luftzutritt; ○ mit HI(g), mehrfach, dann sublimiert

wasserstoff sowie Sublimation - auf die Meßparameter vorgestellt werden, hier am Beispiel der Kernresonanzlinienbreiten von $^{23}Na$ und $^{127}I$ in "reinem" NaI. In den Abbn. 4.2 und 4.3 ist die Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten dieser Kerne in NaI in Abhängigkeit verschiedener Vorbehandlungen der Substanz wiedergegeben. Die unterschiedlichen Verschmälerungen der $^{23}Na$-Linie in Abb. 4.2 zeigen deutlich den Einfluß der einzelnen Behandlungen auf die Konzentration der Kationenleerstellen (die Verschmälerung der

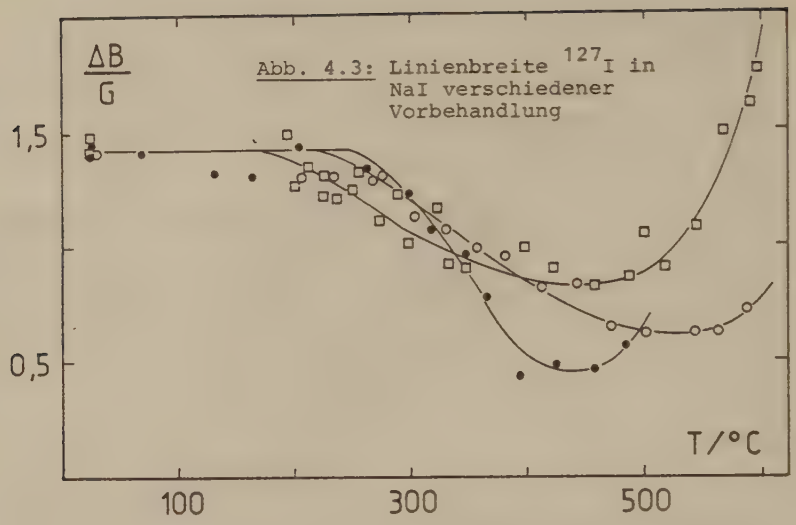



Abb. 4.3: Linienbreite $^{127}I$ in NaI verschiedener Vorbehandlung

● im Vakuum getrocknet
□ HI behandelt
○ HI behandelt und sublimiert

Linie verschiebt sich mit zunehmender Leerstellenkonzentration zu tieferen Temperaturen). Der gleiche Effekt tritt, wenn auch nicht so deutlich, in der Verschmälerung der Linienbreite von $^{127}I$ auf, siehe Abb. 4.3. Signifikanter differieren die Linienbreiten des Anions bei höheren Temperaturen. Hier deutet ein Anstieg der Linienbreite auf das Vorhandensein nicht komplexierter Fremdkationen hin. Die einzelnen Effekte werden bei der Beschreibung der entsprechenden Behandlungen sowie der Diskussion der Meßergebnisse noch ausführlicher erläutert werden. Die teilweise

starke Streuung der in den Abbn. 4.2 und 4.3 wiedergegebenen Meßwerte ist darauf zurückzuführen, daß hier mehrere Messungen an verschiedenen Proben gleicher Herstellungsweise zusammengefaßt sind. Sie ist somit auch ein Maß für die Reproduzierbarkeit der jeweiligen Verfahren.

## 4.3 HI-Behandlung

Wirkungsvoller als eine Halogenbehandlung erwies sich eine Behandlung der einzelnen Iodide mit gasförmigem HI, über die für LiI von Jackson (1969) und Skarstadt (1981) berichtet wurde. Hierbei werden nach

$$M(OH)_k + k\ HI \rightarrow MI_k + k\ H_2O \qquad (4.2a)$$

oder

$$M_1O_m + 2m\ HI \rightarrow 1\ MI_{2m/1} + m\ H_2O \qquad (4.2b)$$

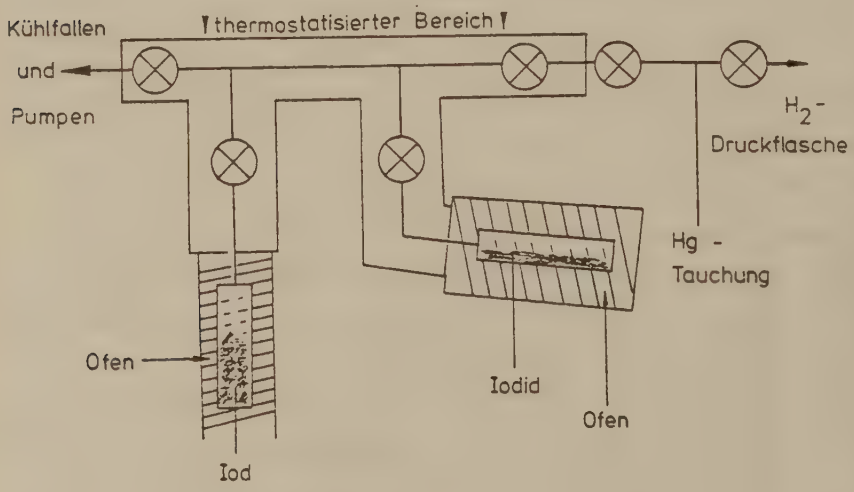
Oxid- und Hydroxidkomplexe eventuell vorhandener Fremdkationen in die jeweiligen Iodide umgewandelt und das entstehende Wasser aus den Proben entfernt. Störend wirkt sich dabei aus, daß die Fremdkationen nunmehr ins Wirtsgitter eingebaut werden können und dadurch, falls sie mehrwertig vorliegen, Kationenleerstellen erzeugen können (vgl. Abbn. 4.2 und 4.3). Eine weitere Reinigung nach der HI-Behandlung ist daher angebracht.

Um eine restlose Entfernung von $OH^-$ und $O^{2-}$ aus den Proben zu gewährleisten, muß das verwendete HI selbst wasserfrei sein. Eine Trocknung wäßriger Lösungen von HI, z. B. durch eine Reihe von Filtern mit $P_2O_5$ und $CaI_2$, aq. ges. oder $CaCl_2/Al_2O_3$ (Dillon, 1929; Günther, 1931) würde die Gefahr der Kontamination der Probe durch

eingeschleppte Fremdionen erhöhen. Zudem läßt sich hierbei die Entstehung von $PH_4I(g)$ nicht vermeiden. Daher wurde stattdessen HI im Probenraum aus den Elementen hergestellt.

Im folgenden wird der Ablauf einer typischen HI-Behandlung kurz beschrieben. Eine Skizze des apparativen Aufbaus ist in Abb. 4.4 gezeigt.

Abb. 4.4 :
Apparatur zur HI-Behandlung, schematisch



Etwa 70 g feingepulverten, bereits getrockneten Iodids befinden sich in einer Quarzampulle (l=18 cm, Ø=2,5 cm), die an eine Vakuumapparatur angeschlossen ist. Die Ampulle ist bzgl. der Waagerechten leicht geneigt (ca. 5°), um einerseits eine große Oberfläche der Substanz zu ermöglichen, andererseits das Herauslaufen flüssigen Iodids zu verhindern. Ebenfalls an diese Apparatur angeschlossen ist ein Vorratsgefäß mit Iod (Merck, suprapur), das zuvor zwecks weiterer Reinigung zweimal sublimiert wurde. Die gesamte Apparatur kann bis zur Kühlfalle hin auf Temperaturen zwischen 20 °C und 95 °C thermostatisiert werden, Iod- und Iodidgefäß befinden sich jeweils in einem Ofen. Die Öfen bestehen aus auf Quarzrohr gewickelten Widerstandsdraht, so daß eine Beobachtung der Substanzen während des Erhitzens möglich ist.
Da Iod sowohl mit den üblicherweise verwendeten Schliffetten sowie mit Gummidichtungen leicht flüchtige Verbindungen bildet, sind alle Übergänge und Ventile der Apparatur teflonbeschichtet. Die einzige Schliffverbindung befindet sich zwischen Pumpen und Kühlfalle. Für diesen Schliff wurde ein iodbeständiges Fett (Kel - F, Fa. Ugine Kuhlmann) verwendet. Kel - F besitzt zwar oberhalb von 50 °C einen merklichen Dampfdruck; da der Schliff jedoch durch die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle vom Behandlungsraum getrennt ist und auch nicht über Raumtemperatur erwärmt wird, dürfte hieraus kein störender Einfluß entstanden sein.

Zu Beginn der Behandlung wird das System auf einer Temperatur von 90-95 °C thermostatisiert. Die Apparatur wird mehrfach mit $H_2$ (99,997 %, Fa. Messer - Griesheim) gespült und jeweils bis zum

Ventil der Wasserstoffflasche evakuiert. Iodvorratsgefäß und Iodidampulle werden nacheinander gesondert evakuiert (das Iod nur bis zu einem Druck von ca. $10^{-4}$ mbar). Das Ventil zu den Pumpen wird geschlossen, das Iod auf 80-85 °C erhitzt und solange zur kälteren Iodidampulle sublimiert, bis dort streichholzkopfgroße Kristallite gewachsen sind. Nach Verschließen des Iodgefäßes wird das Iodid möglichst schnell auf eine Temperatur, die ca. 100 °C unterhalb des Schmelzpunktes liegt, erwärmt. Sodann wird $H_2$ bis zu einem Druck von 650-700 mbar eingeleitet. Dabei wird der größte Teil des sich in der Apparatur befindlichen gasförmigen Iods in den heißen Probenraum gespült. Unter dieser Gasatmosphäre wird das Iodid für etwa 4 Stunden belassen, danach wird die gesamte Apparatur wieder evakuiert.

Aufgrund der intensiven Farbe des Iods ist es bei der HI-Behandlung nicht möglich, nach (4.2a) und (4.2b) entstandenes Wasser an den Gefäßwänden zu sehen, wie es bei der analogen Behandlung von LiBr oder NaBr mit HBr beobachtet werden kann. Bei vorsichtigem Abziehen der Gasatmosphäre jedoch kann neben Iod das Ausfrieren einer weiteren Substanz in der Kühlfalle verfolgt werden. Dies ist ein sicheres Anzeichen dafür, daß $H_2O$ bzw. HI entstanden ist.

Ist der Druck unter $10^{-5}$ mbar gesunken, wird die HI-Behandlung wie oben beschrieben wiederholt. Danach werden noch drei HI-Behandlungen dieser Art ausgeführt, nun allerdings befindet sich das Iodid in der Schmelze. Dies hat den Vorteil erhöhter Bildungsgeschwindigkeit des Iodwasserstoffs (Zeise, 1957) sowie größerer Mobilität der Ionen in der Iodidschmelze. Bei den

ersten HI-Behandlungen wird auf das Aufschmelzen verzichtet, um einer möglichen Reaktion des Iodids mit dem Quarz aufgrund der zu diesem Zeitpunkt evtl. noch vorhandenen hohen Oxidkonzentrationen vorzubeugen. Durch dieses Vorgehen soll eine Kontamination der Substanz durch das Gefäß vermieden werden.
Mehrfach HI-behandeltes LiI oder NaI hafteten beim Aufschmelzen nicht mehr an Quarzgefäßen und behielten diese Eigenschaft auch während der endgültigen Herstellung der Proben bei.

## 4.4 Sublimation

Das HI-behandelte NaI wird zur weiteren Reinigung im Vakuum sublimiert. Dazu werden in ein Quarzgefäß in einen Quarzeinsatz ca. 15-20 g gemörsertes Rohmaterial gegeben und im Vakuum aufgeheizt. Aus dem Einsatz heraus sublimiert das NaI in ein darüber befindliches Quarzrohr, wo es in Form langer Nadeln wieder auskristallisiert. Während der Sublimation befindet sich die Substanz in einem senkrechten Temperaturgradienten von etwa 30 $^{o}$C/6 cm, wobei sich die höchste Temperatur (5-10 $^{o}$C unterhalb des Schmelzpunktes) im oberen Drittel des Ausgangsmaterials einstellt. Die typische Ausbeute beträgt 2-3 g nach 48 h, wobei nur NaI verwendet wird, das sich durch leichtes Anstoßen mit einem Quarzstab vom Quarzrohr lösen läßt. Niedrigere Temperaturen führen zu unvertretbar langen Zeiten, höhere setzen den Reinigungseffekt stark herab, da dann fast das gesamte NaI übergeht.

Da die Quarzgefäße, die mit dem NaI in Kontakt kommen, nach mehrmaliger Benutzung leichte Trübungen aufwiesen, wurden zur Probenherstellung für jeden Ansatz neue Gefäße benutzt. Sowohl das HI behandelte Material als auch die sublimierte Substanz werden ausschließlich in einem mit trockenem Argon gefüllten Handschuhkasten umgefüllt und aufbewahrt.

## 4.5 Dotierungssubstanzen

Dotiert wurden die Alkaliiodide mit $CdI_2$ oder CuI.
Ausgangsstoff für die $Cd^{2+}$-Dotierungen war $CdI_2$ "analysed reagent" der Fa. Baker, Niederlande. Vor der Verwendung wurden die vorliegenden groben Kristallplättchen gemörsert und bei 350 °C (Schmelzpunkt $CdI_2$: 387 °C) im Vakuum bis zu einem Druck kleiner $10^{-5}$ mbar getrocknet. Danach ergaben sich keinerlei Hinweise auf das Vorhandensein von Feuchtigkeit oder Oxid in der Substanz.
CuI für die Dotierung wurde in Anlehnung an ein Verfahren von Tubandt (1928) nach

$$2\ CuSO_4 + SO_2 + 2\ HI + 2\ H_2O \rightarrow 2\ CuI + 3\ H_2SO_4$$

selbst hergestellt.
Die Ausgangssubstanzen waren:
0,5 mol $CuSO_4 x 5 H_2O$ (p.a., Merck) in ca. 700 $cm^3$ bidest. $H_2O$
0,5 mol HI (56%, suprapur, Merck) in bidest. $H_2O$ zu ca. 700 $cm^3$ Lösung
$SO_2$ (technisch, Messer-Griesheim)
$H_2O$, bidest.

Da CuI besonders in Gegenwart von Feuchtigkeit licht- und luftempfindlich ist (Gmelin, 1958), wurde die Herstellung bei Rotlicht unter Schutzgas ($SO_2/N_2$) durchgeführt. Etwa 800 $cm^3$ $H_2O$ bidest. werden vorgelegt, auf 80 $^oC$ erwärmt und durch eine Fritte zunächst mit $SO_2$ gesättigt. Dann werden unter stetigem Rühren langsam gleichzeitig $CuSO_4$-Lösung und $HI_{aq.}$ zugetropft. Hierbei fällt weißes CuI aus. Die $SO_2$-Einleitung wird fortgesetzt, bis alles $CuSO_4$ und HI zugetropft ist und nicht eher abgebrochen, bevor danach die gesamte Lösung auf Raumtemperatur erkaltet ist. Nach Absetzen des Kupferiodids wird unter $N_2$ die Flüssigkeit abgesaugt und der verbleibende Niederschlag zehnmal mit warmem, $SO_2$-gesättigtem $H_2O$ gewaschen, wobei die Flüssigkeit jeweils abgesaugt wird.

Das feuchte CuI wird in ein evakuierbares Gefäß gesaugt und in einem Kältebad (Methanol-Slush) evakuiert, wobei das entzogene Wasser in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle ausgefroren wird. Das derart "gefriergetrocknete" CuI wird dann bei 150 $^oC$ im Vakuum getempert. Bei allen Manipulationen an der Vakuumapparatur sind die Gefäße mit CuI durch Umhüllung mit Alufolie vor Lichteinwirkung geschützt. Aufbewahrt wird das trockene CuI in lichtundurchlässigen Gefäßen entweder unter trockenem Argon in einem Handschuhkasten oder in einem evakuierten Exsikkator über $P_2O_5$ als Trockenmittel.

Zur weiteren Reinigung wurde das CuI sublimiert. Dazu werden etwa 8 g getrocknetes CuI mit ca. 1,5 g Kupferspänen (99,999; Degussa) gemischt. Die Kupferspäne werden vor ihrer Verwendung im Vakuum bis auf Rotglut erhitzt und eine evtl. anhaftende Oxidschicht

durch Einbringen der heißen Späne in Methanol nach

$CuO/Cu_2O + CH_3OH \rightarrow Cu + CH_2O + H_2O$ entfernt.

Dieses Cu/CuI-Gemisch wird in einem senkrechten Temperaturgradienten sublimiert. Da nur geringe Mengen an CuI benötigt werden, kann die Sublimationstemperatur niedrig (550 °C) gehalten werden. Nach 48 h sind einige Kristallite entstanden, die gemörsert und zur Dotierung verwendet werden. Während der Sublimation wird mit einer Öldiffusionspumpe abgepumpt. Dabei friert in der mit $N_2(l)$ gefüllten Kühlfalle ein dünner, gelblich-brauner Schwefelfilm aus, der wahrscheinlich aus bei der Fällung des CuI eingeschlossenem $SO_2$ herrührt.

Ein Einfluß der Verunreinigung mit Schwefel auf die nmr-Messungen in den $Cu^+$-dotierten Iodiden konnte nicht beobachtet werden. Messungen an Proben gleicher Zusatzkonzentration an gefriergetrocknetem oder zusätzlich sublimiertem CuI führten zu identischen Ergebnissen.

Durch den Zusatz von elementarem Kupfer sowie das Abpumpen während des Sublimationsvorgangs wird der Kupferunterschuß, der in CuI stets auftritt ($Cu_{1-d}I$), auf den kleinstmöglichen Wert reduziert. Mittels Kernresonanzmessungen ($T_1$ $^{63}Cu$, 15 MHz) wurde geprüft, ob eine Verunreinigung des sublimierten CuI durch Fremdionen zu beobachten ist. Die hierbei stichprobenweise erhaltenen Werte stimmen mit den von anderen Autoren (Schubert, 1979) für reines CuI angegebenen überein.

Elektronenspinresonanzmessungen an mit CuI dotierten Proben zeigten, daß in den Proben keine nachweisbaren Konzentrationen an elementarem Kupfer oder $Cu^{2+}$ vorlagen.

## 4.6 Probenherstellung

Alle Manipulationen an den Proben bzw. den zur Probenherstellung benutzten Substanzen wurden entweder an einer Vakuumapparatur oder in einem evakuierbaren Handschuhkasten (typischer Wassergehalt: 0,1-0,6 Gewichts-ppm) vorgenommen.

Die Proben für die Kernresonanzmessungen bestehen aus in Quarzröhrchen eingeschmolzenen Schmelzkörpern der jeweiligen Verbindung (Ø 7mm, h ca. 2cm). Die Probenröhrchen werden zunächst in heißer Chromschwefelsäure gesäubert, dann etwa 8 h lang mit ca. 4000 l Wasserdampf bei 100 $^{o}$C gespült und anschließend im Vakuum ausgeheizt. Die Substanzen werden in die zuvor mit einer Abschmelzstelle versehenen Röhrchen gefüllt, im Vakuum ($P < 10^{-5}$mbar) aufgeschmolzen, auf Raumtemperatur abgeschreckt und die Probe abgeschmolzen. Das typische Nettogewicht einer Probe beträgt 3,5-4 g. Für Dotierungen wird zunächst zur Minimierung von Wägefehlern eine Zusatzkonzentration von ca. 1 Molprozent zugegeben. Das Gemenge wird im Vakuum im geschlossenen Gefäß aufgeschmolzen und 5 min. lang auf einer Temperatur um 50 $^{o}$C oberhalb des Schmelzpunktes gehalten, um eine gute Durchmischung zu erzielen, dann schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Mörsern der Substanz wird entweder durch erneutes Schmelzen die Probe hergestellt oder durch sukzessives Verdünnen in der oben beschriebenen Weise die gewünschte Dotierungskonzentration eingestellt. Um eine kompatible reine Probe zu erhalten, wird die nicht dotierte Substanz der gleichen Anzahl von Schmelzvorgängen unterzogen wie die jeweiligen Dotie-

rungen. Dies bietet zusätzlich die Möglichkeit, eventuelle Kontaminationen infolge des Schmelzens in Quarz zu beobachten. Haftet die Substanz während der Herstellung der Proben am Quarz, wird die Probenreihe verworfen.

Im oberen Teil des erstarrten Schmelzkörpers der Proben tritt in der Regel eine etwa 1 mm breite, graue bis schwarze Verfärbung auf. Durch Elektronenspinresonanzmessungen kann gezeigt werden, daß es sich hierbei um Kohlenstoff handelt. Dieser entsteht wahrscheinlich durch Pyrolyse von organischen Stoffen, die im Ausgangsmaterial vorhanden sind (Reininghaus, 1980; Skarstadt, 1981) und deren Pyrolyseprodukte beim Schmelzvorgang an die Oberfläche der flüssigen Substanz gelangen.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden an zylindrisch geformten Preßkörpern (Ø 7 mm, h 1-2 mm) durchgeführt. Die Preßkörper werden im mit trockenem Argon gefüllten Handschuhkasten aus fein gemörserter Ausgangssubstanz hergestellt und ebenfalls im Handschuhkasten in die Leitfähigkeitsmeßzelle eingebaut, so daß Kontakt mit Feuchtigkeit oder Luftsauerstoff ausgeschlossen ist. Während des Preßvorgangs wird der Druck langsam auf 3000 $kp/cm^2$ gesteigert und dieser Wert für 30 min. aufrechterhalten. Während des Pressens wird kontinuierlich abgepumpt. Die entstandenen Preßkörper sind völlig transparent, besitzen eine glatte Oberfläche und lassen sich leicht vom Preßwerkzeug lösen. Sie werden nach der Durchführung der Messungen ebenfalls im Handschuhkasten wieder aus der Zelle entfernt. Dabei wurde niemals eine Haftung der Preßkörper an den Elektroden (Graphit) beobachtet, noch eine sichtbare Veränderung der Preßlinge festgestellt.

Um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit der einzelnen Meßmethoden zu gewährleisten, wurden die Kernresonanzmessungen (Linienbreite und Spin-Gitter-Relaxationszeit) jeweils an ein und derselben Probe durchgeführt. Die Preßkörper für die Leitfähigkeitsuntersuchungen wurden aus den nmr-Proben hergestellt.

## 4.7 Reinheitsüberprüfungen

Zur Überprüfung des Fremdionengehalts der verwendeten Materialien und zur Bestimmung der Dotierungskonzentration wurden Analysen mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| | LiI | NaI | KI | RbI | CsI |
|---|---|---|---|---|---|
| Na | 69 | - | 5,1 | 30 | 4,9 |
| Mg | 2,2 | 0,49 | 0,41 | 0,56 | 0,53 |
| Cs | 2,6 | 1,1 | 1,7 | 4,3 | <1,2 |
| Sr | <1,2 | <0,43 | 0,47 | <0,61 | 5,0 |
| Ba | <20 | <27 | <30 | <39 | <47 |
| Cu | <1,3 | <1,2 | 1,3 | 1,6 | 2,0 |
| Cd | 0,66 | 0,33 | 0,59 | 0,57 | 1,8 |
| Fe | <0,48 | 0,8 | <0,9 | 4,7 | 6,4 |
| Zn | 2,4 | 1,4 | 1,8 | 3,7 | 4,0 |

alle Angaben in ppm (Molenbruch)

Der scheinbar hohe Gehalt an Barium ergibt sich aus der hohen Nachweisgrenze für dieses Element, das mit den Methoden der AAS nur recht ungenau nachzuweisen ist. Noch ungünstiger ist die Bestimmung von Aluminium, das aus diesem Grunde nicht mit aufgeführt wurde.

Die Fremdionengehalte wurden entweder nach dem Eichzusatzverfahren bestimmt oder durch Vergleich der Probenlösungen mit externen Standards, die mit unterschiedlichen Gehalten der jeweiligen Matrix versetzt waren. Arbeitsvorschriften zur Herstellung der Standardlösungen und zur Durchführung der Analysen gibt Welz (1975).

Die Analysen zeigen, daß die vom Hersteller angegebenen Gehalte an Fremdionen in der Regel deutlich unterschritten werden, lediglich für Cu, Cd und Zn findet man teilweise geringfügig höhere Werte.

Von den zuvor beschriebenen Verfahren zur Reinigung der Substanzen dient lediglich die Sublimation zur Herabsetzung des Fremdionengehaltes. Überprüfungen von sublimierten Proben ergaben für die Erdalkalimetalle im Rahmen der Fehlergrenzen keine Veränderung der Konzentration gegenüber getrockneten Substanzen, jedoch eine deutliche Abnahme der Konzentration der Übergangsmetalle. Für sublimiertes NaI erhält man:

Cu - $<1 \cdot 10^{-6}$; Fe - $<6{,}9 \cdot 10^{-7}$; Zn - $1 \cdot 10^{-6}$.

Die Überprüfung der Dotierungskonzentrationen wurde stichprobenweise an Proben geringer Zusatzkonzentration ($\approx 10^{-5}$) durchgeführt, da aufgrund des zuvor beschriebenen Verfahrens zur Her-

stellung der Proben (siehe 4.6) hier die größten Abweichungen erwartet werden. Sowohl für die Dotierung mit CuI als auch für $CdI_2$ wurden stets Werte bestimmt, die 3-4 % unterhalb der Einwaagekonzentrationen lagen. Aufgrund dieser geringen Abweichungen selbst bei Proben niedriger Zusatzkonzentration beziehen sich alle späteren Angaben über Dotierungskonzentrationen auf die Einwaage.

Während Messungen mittels AAS jeweils nur zu elementspezifischen Aussagen über den Gehalt an bestimmten Fremdionen führen, ergibt eine Überprüfung des Schmelzpunktes einer Substanz Aufschluß über den Gesamtverunreinigungsgrad des Materials.

Aus diesem Grund wurden die Schmelztemperaturen der verwendeten Ausgangsmaterialien (Ausnahme: LiI $\approx$ 2 $H_2O$) mittels Differentialthermoanalyse in einer selbst gebauten Apparatur bestimmt. Die Schmelzpunktbestimmung für LiI wurde an getrockneter, unter Iodwasserstoff entwässerter Substanz durchgeführt.
Etwa 100-300 mg der jeweiligen Substanz werden im Handschuhkasten in kleine, spitz zulaufende Quarzampullen gefüllt und danach an einer Vakuumapparatur unter Unterdruck eingeschmolzen. Während der Messung befindet sich innerhalb der Spitze die Substanz, von außen werden durch eine Ausbuchtung die Thermoelemente (Ø=0,3 mm) zugeführt. Substanz und Thermoelemente sind durch eine 0,4 mm starke Quarzwand getrennt. Die identisch geformte Referenzampulle enthält $Al_2O_3$ Pulver.

Die Messung in geschlossenen Gefäßen wurde gewählt, um jeglichen Zutritt von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu den Substanzen auszuschließen. Eine aus diesem Vorgehen möglicherweise resultierende Verfälschung des Meßwertes wurde durch entsprechende Eichung der Apparatur mit Substanzen bekannter Umwandlungstemperaturen eliminiert. Als Eichsubstanzen wurden benutzt: Pb, $T_m$ = 327,47 °C; Zn, $T_m$ = 419,47 °C; $K_2SO_4$, $T_{Tr}$ = 585,0 ± 0,5 °C; $K_2CrO_4$, $T_{Tr}$ = 670,5 ± 0,5 °C. Die Substanzen wurden mit den Angaben über die Umwandlungstemperaturen von Perkin-Elmer bezogen.

Für die Eichsubstanzen ist die Differenz zwischen angegebener und experimentell bestimmter Umwandlungstemperatur eine lineare Funktion der Schmelztemperatur, siehe Abb. 4.5. Daher können den für die Meßsubstanzen bestimmten Werten absolute Temperaturen zugeordnet werden. Die Reproduzierbarkeit für je 10 Aufheiz- und Abkühlkurven betrug ± 0,15 °C.

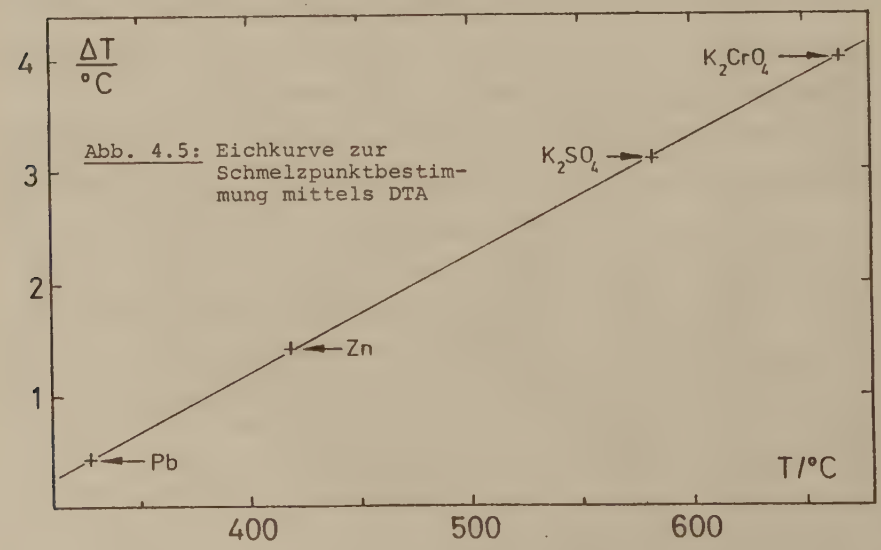



Abb. 4.5: Eichkurve zur Schmelzpunktbestimmung mittels DTA

In Tab. 4.3 sind die eigenen experimentell bestimmten Werte den Literaturangaben über die Schmelztemperaturen der Alkaliiodide gegenübergestellt. Aufgrund der sehr uneinheitlichen Angaben, die man der Literatur entnimmt, werden die Literaturdaten jeweils für eine Substanz zusammengefaßt und nicht einzeln aufgeführt.

Tab. 4.3 Schmelztemperaturen der Alkaliiodide

| Substanz | Literaturangaben ($^{o}$C) | eigene Werte ($^{o}$C $\pm$ 0,8 $^{o}$C) |
|---|---|---|
| LiI | 446 - 469 | 468,2 |
| NaI | 651 - 663 | 658,8 |
| KI | 677 - 686 | 682,6 |
| RbI | 638 - 647 | 649,3 |
| CsI | 621 - 630 | 631,2 |

nach: Ginnings (1930), Yaffe (1956), Jackson (1969), D'Ans-Lax (1970), Barin-Knacke (1973), Pies (1975), Weast (1976).

# 5. Meßergebnisse und Auswertung

## 5.1 Lithiumiodid

In diesem Kapitel werden die verwendeten Auswerteverfahren, soweit sie sich nicht direkt aus den in Kapitel 2 beschriebenen Grundlagen ergeben, in exemplarischer Weise am Beispiel des LiI dargestellt.

Die Auswirkungen der einzelnen Behandlungen der Grundsubstanzen (siehe 4.1-4.3) auf die Meßgrößen konnten für LiI nur stichprobenweise ermittelt werden. Proben mit LiI, das wie zuvor beschrieben lediglich sorgfältig getrocknet war (4.1), reagierten beim Aufheizen regelmäßig mit dem Quarz der Gefäßwand und zerbarsten beim Abkühlen, so daß Meßreihen an einer Probe nicht durchgeführt werden konnten. Mit Iodwasserstoff behandelte Proben haften nicht an der Gefäßwand und sind thermisch stabil. Der Einfluß der HI-Behandlung auf beispielsweise die Linienbreite von $^{7}Li$ jedoch ist gering: gegenüber getrockneten Proben tritt eine Verschiebung der Linienverschmälerung um lediglich $10^{o}C$ zu tiefen Temperaturen auf. Darum wurde für LiI auf eine weitere Behandlung des Materials (Sublimation) verzichtet.
Aus den oben genannten Gründen wird im Fall des LiI auf den Einfluß der Behandlungen auf die Meßgrößen nicht eingegangen. Alle Ausführungen für LiI beziehen sich ausschließlich auf Proben mit HI-behandelter Grundsubstanz.

## 5.1.1 Messungen der Linienbreite von $^7Li$

### 5.1.1.1 $\Delta B$ $^7Li$ in LiI mit $CdI_2$

Abb. 5.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der $^7Li$-Absorption in reinem und in mit $CdI_2$ dotiertem LiI. In reinem LiI setzt die Linienverschmälerung etwa bei Raumtemperatur ein, bei 150°C beträgt die Linienbreite weniger als 100 mG. Dieser Wert bleibt bei weiterer Temperaturerhöhung konstant. In den dotierten Proben ist deutlich eine Verschiebung der Linienverschmälerung zu beobachten, die mit steigender Zusatzkonzentration der Dotierungssubstanz zu tieferen Temperaturen rückt. Zur Ermittelung der Teilchensprungfrequenz $\nu_{Li}$ aus den Linienbreitenmessungen wird nach Gl. (2.24) ausgewertet:

$$\Delta B(Li)^2 = (a\cdot b)^2 \frac{2}{\pi} \{\overline{(B-B_o)^2}_{Li-Li} \arctan\left(\frac{2\gamma_{Li}\Delta B(Li)}{a\cdot b}\tau_{LiLi}\right)$$

$$+ \overline{(B-B_o)^2}_{Li-I} \arctan\left(\frac{2\gamma_{Li}\Delta B(Li)}{a\cdot b}\tau_{LiI}\right)\}$$

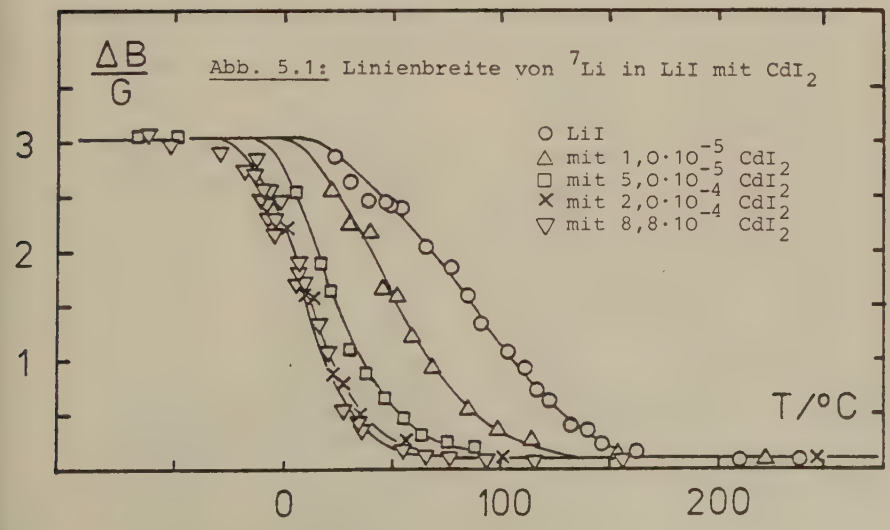



Abb. 5.1: Linienbreite von $^7Li$ in LiI mit $CdI_2$

Für die Beziehung zwischen Korrelationszeit und Teilchensprungfrequenz gilt hier:

$$\frac{1}{\tau_{LiLi}} = 2\nu_{Li}\cdot 0{,}48 \quad \text{und} \quad \frac{1}{\tau_{LiI}} = (\nu_{Li}+\nu_I)\cdot 0{,}7$$

Für Alkalihalogenide gilt in der Regel für Temperaturen weit unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes, daß die Teilchensprungfrequenz der Kationen diejenigen der Anionen um Größenordnungen übersteigt. Die Gültigkeit dieser Annahme im hier betrachteten Temperaturbereich wird für die hier untersuchten Substanzen durch die Kernresonanzmessungen bestätigt. Nur wenn im gesamten überstrichenen Temperaturbereich die Platzwechselfrequenz des Meßkerns überwiegt, verschmälert die Linie in einer Stufe, wie beobachtet. Dann nämlich nehmen $\tau_{LiLi}$ und $\tau_{LiI}$ in gleichem Maße mit der Temperatur ab. Daher kann gesetzt werden: $\nu_{Li} \gg \nu_I$. Für den Fall $\nu_{Li} \leq \nu_I$ erwartet man eine Verschmälerung in zwei Stufen, die in entsprechenden Fällen auch mittels Kernresonanz beobachtet wurde (Oei, 1979; Reininghaus, 1980).

Zur Auswertung wird die Gültigkeit folgender Näherung angenommen:

$$\nu_{Li} \approx \frac{1}{\tau_{LiLi}} \approx \frac{1}{\tau_{LiI}}$$

Damit wird aus Gl. (2.24):

$$\Delta B(Li)^2 = (a\cdot b)^2 \frac{2}{\pi} \left[\overline{(B-B_o)^2_{LiLi}} + \overline{(B-B_o)^2_{LiI}}\right] \arctan\left(\frac{2\gamma_{Li}\Delta B(Li)}{a\cdot b}\tau_{LiLi}\right)$$

Nimmt man für den Bereich der statischen Linie Signale von Gaußform an, so erhält man mit (2.22):

$$\tau_{LiLi} = \frac{a\cdot b}{2\gamma_{Li}\Delta B(Li)} \tan\left[\left(\frac{\Delta B(Li)}{\Delta B^o(Li)}\right)^2 \frac{2\pi}{(a\cdot b)^2}\right] \qquad (5.1)$$

Durch Gl. (5.1) läßt sich die gesuchte Teilchensprungfrequenz

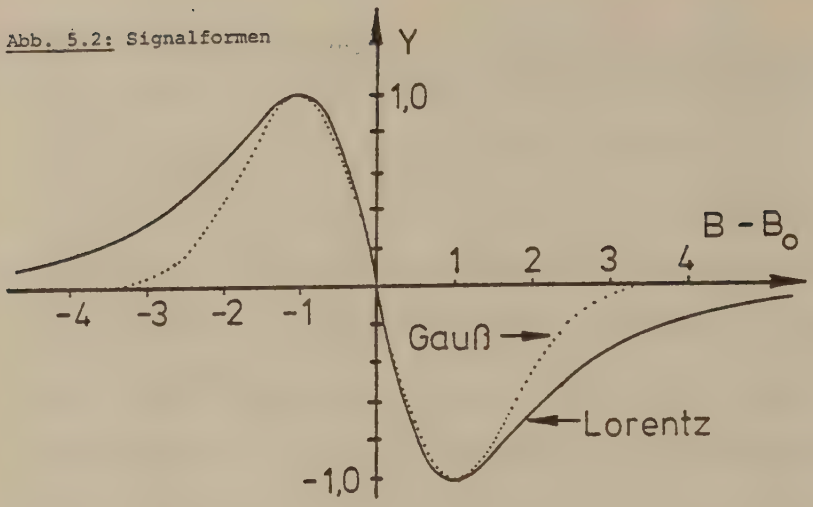
aus den experimentell bestimmten Größen $\Delta B$ und $\Delta B^{o}$ ermitteln. Zuvor muß noch die durch das Produkt a·b berücksichtigte Linienform des experimentell beobachteten Signals bestimmt werden. Vor Einsetzen der Verschmälerung der Linie - für den Bereich der statischen Linienbreite - besitzt das Signal in etwa Gaußform, nach Beendigung der Verschmälerung zeigt es eine Lorentzform (Abragam, 1973; Andrew, 1972). Im Bereich der Verschmälerung können Mischformen auftreten. Diese Änderung der Linienform mit der Verschmälerung muß in der Auswertung berücksichtigt werden.

Da aus meßtechnischen Gründen in der Regel das abgeleitete Absorptionssignal erfaßt wird, werden zur Linienformbestimmung die Ableitungsfunktionen der beiden Linienformen mit normiertem Extremwertabstand, $\Delta B=2$, und gleicher Höhe $G'_{max} = L'_{max} = 1{,}0$ gebildet, siehe Abb. 5.2. Man erkennt deutlich, daß die Gaußform mit zunehmendem Abstand von den Extremwerten wesentlich steiler abfällt als die Lorentzfunktion. Aus der Berechnung ergeben sich für die beiden Linienformen numerische Werte für $2|B-B_o|/\Delta B$ in Abhängigkeit von y. Einige davon sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tab. 5.1:

| | $\lvert y\rvert$ | 1,0 | 0,8 | 0,6 | 0,4 | 0,2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{2\lvert B-B_o\rvert}{\Delta B}$ | Gauß | 1,0 | 1,5 | 1,8 | 2,1 | 2,5 |
| | Lorentz | 1,0 | 1,65 | 2,1 | 2,75 | 3,8 |

Abb. 5.2: Signalformen



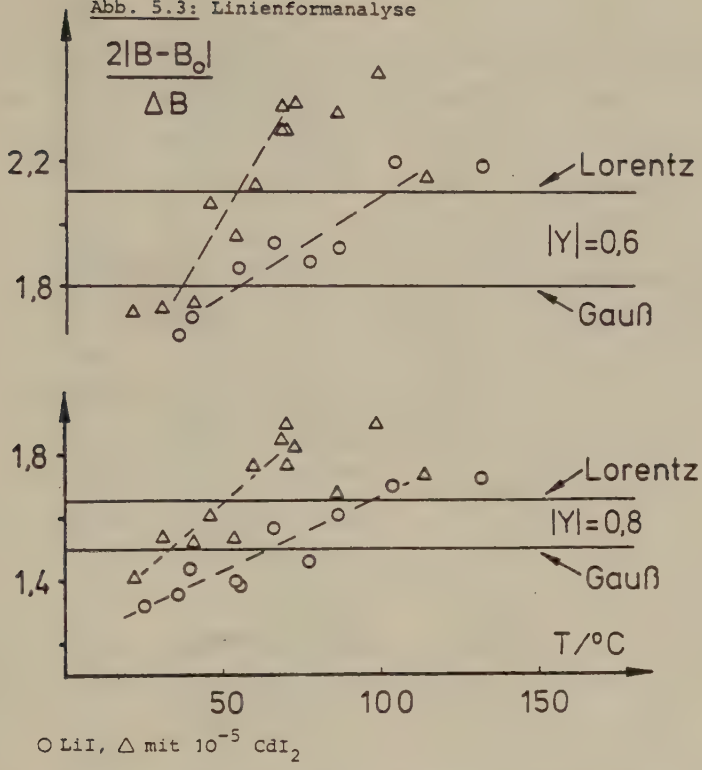

Als Ableitungsfunktionen wurden benutzt:

$$G'(B-B_o) = -\frac{8(B-B_o)}{\sqrt{2\pi}\,\Delta B^3}\exp\left[-\frac{2(B-B_o)^2}{\Delta B^2}\right]$$

$$L'(B-B_o) = -\frac{\sqrt{3}\,(B-B_o)\,\Delta B}{\pi\left[\frac{3}{4}\Delta B^2+(B-B_o)^2\right]^2}$$

Die Bestimmung der experimentell beobachteten Linienform geschieht durch Vergleich der experimentellen Werte für $2|B-B_o|/\Delta B = f(y)$ mit den Daten aus Tab. 5.1. Das Ergebnis einer Linienformanalyse im Bereich der Linienverschmälerung der $^7$Li-Linienbreiten in LiI und LiI+$1\cdot10^{-5}$ $CdI_2$ ist in Abb. 5.3 für $|y|=0{,}8$ und $|y|=0{,}6$ gezeigt. In qualitativer Weise sind sowohl die Änderung der Linienform mit der Verschmälerung als auch das frühere Einsetzen der Verschmälerung in der dotierten Probe zu beobachten. Die experimentellen Werte weisen allerdings darauf hin, daß die Linienform vor dem Einsetzen der Verschmälerung

Abb. 5.3: Linienformanalyse




○ LiI, △ mit $10^{-5}$ $CdI_2$

einen steileren Flankenabfall als eine Gaußkurve zeigt; nach Beendigung der Verschmälerung ist der Verlauf des Signals deutlich flacher als der einer lorentzförmigen Linie. Dies ist für Kernresonanzlinien nicht ungewöhnlich (Mousa, 1980; Reininghaus, 1980). Das Aufstellen einer analytischen Beschreibung dieser abweichenden Signalformen wäre zeitaufwendig und ist im Hinblick auf den später diskutierten Einfluß auf die Auswertung nicht erforderlich.

Aufgrund der in Abb. 5.3 dargestellten typischen Ergebnisse für die temperaturabhängige Änderung der Linienform wurde zur Aus-

wertung nach (5.1) angenommen, daß sich die Linienform im Bereich der Verschmälerung linear mit $\Delta B(^7Li)/\Delta B^o(^7Li)$ von einer Gauß- zu einer Lorentzform ändert. Daraus ergibt sich für den Linienformfaktor a·b:

$$a \cdot b = 1{,}135 + 0{,}87\ (\Delta B/\Delta B^o) \qquad (5.2)$$

Die Auswertung der $^7Li$-Linienbreitenmessungen an reinem und $CdI_2$ dotiertem LiI nach (5.1) und (5.2) führt zu der in Abb. 5.4 dargestellten Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz der $Li^+$-Teilchen. Aufgrund der Form der Auftragung als Arrheniusdarstellung $lg\nu/1/T$ zeigt sich deutlich, daß für die reine und die beiden gering dotierten Proben die Beziehung $\nu=\nu_o' \exp-(E_a/kT)$

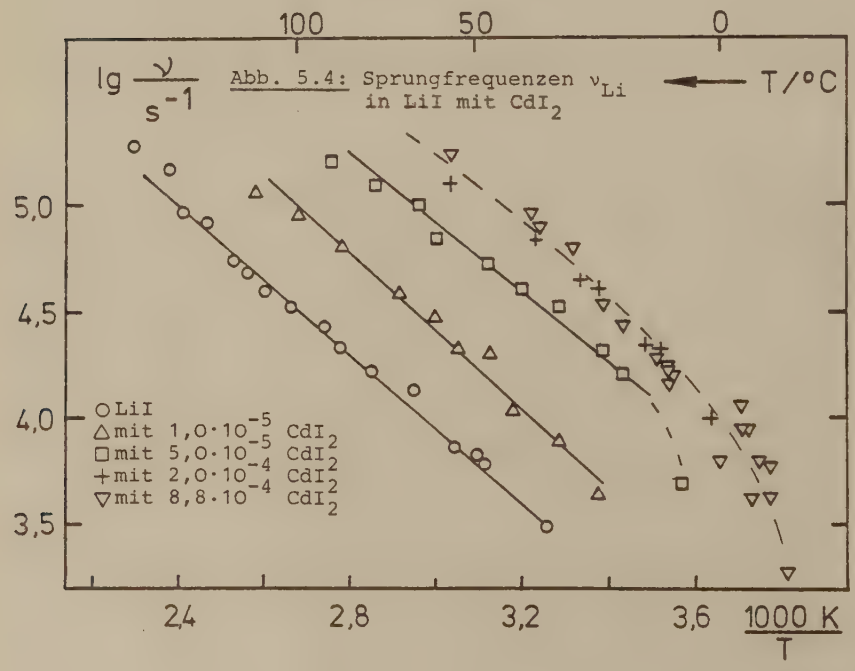



Abb. 5.4: Sprungfrequenzen $\nu_{Li}$ in LiI mit $CdI_2$

zufriedenstellend erfüllt ist. Für die Messungen erhält man im Einzelnen [o]:

Tabelle 5.2

| | $\nu'_o/s^{-1}$ | $E_a/eV$ | r |
|---|---|---|---|
| LiI, rein | $2{,}1\cdot10^{9}$ | 0,36±0,03 | 0,995 |
| LiI + $1\cdot10^{-5}$ $CdI_2$ | $6{,}4\cdot10^{9}$ | 0,36±0,03 | 0,985 |
| LiI + $5\cdot10^{-5}$ $CdI_2$ | $5{,}8\cdot10^{9}$ | 0,32±0,03 | 0,995 |

Im Rahmen der Fehlergrenzen ergibt sich für die Aktivierungsenergie der Sprungfrequenzen in diesen Proben der gleiche Wert. Diese Übereinstimmung zwischen reiner und dotierten Substanzen schließt das Auftreten ausgeprägter Assoziationserscheinungen in diesen Proben aus. Dann charakterisiert die aus den Messungen gewonnene Aktivierungsenergie den Platzwechsel der $Li^+$-Teilchen im Fremdfehlordnungsbereich: $E_a=\Delta H_m$, siehe 2.1 und 2.2.

Die Temperaturabhängigkeit der $Li^+$-Sprungfrequenz in den Proben mit mehr als $5\cdot10^{-5}$ $CdI_2$ Zusatz ist im experimentell überstrichenen Temperaturbereich nicht konstant; vielmehr nimmt der

---

[o] Die Auswertung geschieht durch lineare Regression über alle Meßwerte nach $\lg \nu_{Li} = y = a+bx$. Für das Bestimmtheitsmaß r gilt:

$$r = \frac{a\,\Sigma y_i + b\,\Sigma x_i\,y_i - \frac{1}{n}(\Sigma y_i)^2}{\Sigma (y_i)^2 - \frac{1}{n}(\Sigma y_i)^2}$$

Die Fehlerangaben der Aktivierungsenergie ergeben sich aus einer Regressionsanalyse nach einem t-Test. Sie gelten für eine statistische Sicherheit von 95 %.

Wert für $E_a$ zu tiefen Temperaturen hin zu, siehe Abb. 5.4. So erzielt der Zusatz von $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ $CdI_2$ nur noch im Hochtemperaturbereich der Linienverschmälerung (um 50°C) eine geringfügig höhere Sprungfrequenz $\nu_{Li}$ als eine Dotierung mit $2 \cdot 10^{-4}$ $CdI_2$. Bei niedrigeren Temperaturen erhält man für beide Zusatzkonzentrationen jeweils gleiche Werte für $\nu_{Li}$. Dieses Verhalten kann auf Assoziation zwischen $Cd^{2+}$ und Kationenleerstellen und/oder beschränkter Löslichkeit von $CdI_2$ in LiI beruhen. Eine ausführliche Behandlung dieser Aspekte im Vergleich mit anderen Meßergebnissen an diesen Proben wird in der Diskussion gegeben.

Abschließend soll noch einmal auf den Einfluß der Linienform bei der Bestimmung von Sprungfrequenzen aus Linienbreitenmessungen eingegangen werden. Wird zur Auswertung der Linienverschmälerung ein Linienformfaktor von a·b=2 benutzt, so ergeben sich für die Messungen an $^7Li$ die in der folgenden Tabelle aufgeführten Werte. Zum Vergleich wurden die mit variablem Faktor a·b bestimmten Parameter mit aufgenommen.

| | a·b = 2 | | a·b = f(ΔB/ΔB°) | |
|---|---|---|---|---|
| | $\nu_o'/s^{-1}$ | $E_a$/eV | $\nu_o'/s^{-1}$ | $E_a$/eV |
| LiI, rein | $3{,}7 \cdot 10^9$ | 0,36 | $2{,}1 \cdot 10^9$ | 0,36 |
| LiI + $1 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$ | $1{,}0 \cdot 10^{10}$ | 0,36 | $6{,}4 \cdot 10^9$ | 0,36 |
| LiI + $5 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$ | $2{,}1 \cdot 10^{10}$ | 0,34 | $5{,}8 \cdot 10^9$ | 0,32 |

Der Unterschied zwischen beiden Verfahren zeigt sich am deutlichsten in den Absolutwerten der Sprungfrequenzen. Diese be-

sitzen für a·b=2 stets höhere Werte, wie aus dem in Abb. 5.5 gezeigten Vergleich für LiI + $1 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$ hervorgeht. Da ebenfalls die Aktivierungsenergien für den konstanten Linienformfaktor etwas größer sind, ist das Verhältnis V=ν(a·b konstant)/ ν(a·b variabel) nicht konstant. Es wächst von V=1,3 bei Einsetzen der Verschmälerung auf V=1,7 bei erfolgter Verschmälerung der Linie.

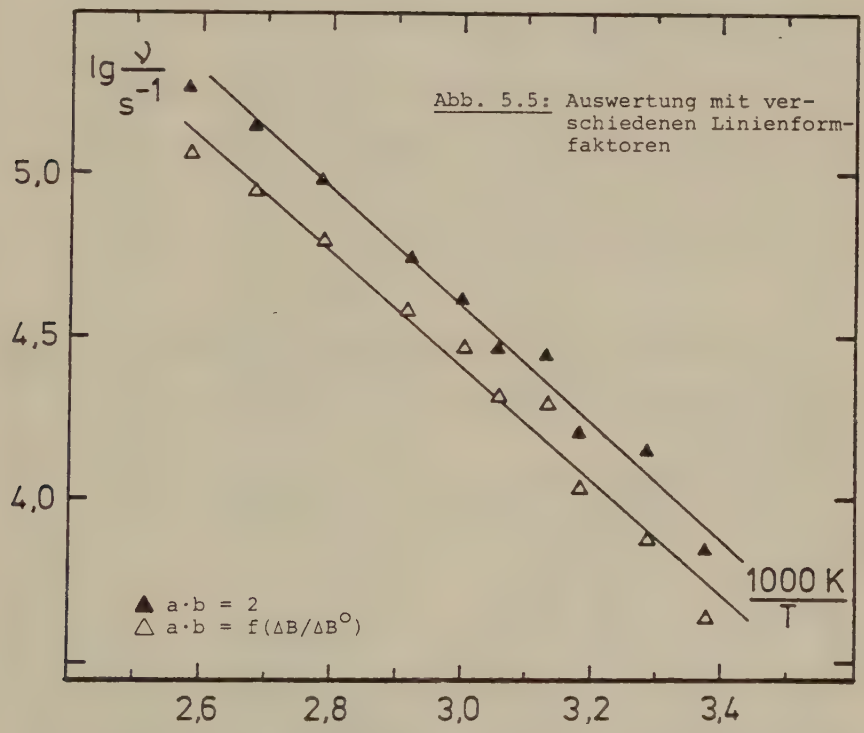



Abb. 5.5: Auswertung mit verschiedenen Linienformfaktoren

Bemerkenswert ist, daß für alle Messungen die Abweichungen der einzelnen Sprungfrequenzwerte von der Anpassung an $\lg\nu = a + \frac{b}{T}$ für den variablen Linienformfaktor geringfügig größer sind

und zwar bevorzugt im Bereich mittlerer Temperaturen. Es scheint, daß die experimentell auftretende Änderung der Linienform durch die Berücksichtigung von Mischformen nach (5.2) nicht korrekt beschrieben wird. Aufgrund der vergleichsweise geringen Auswirkung dieser Unbestimmtheit jedoch wurde die Auswertung nach (5.2) als hinreichend betrachtet.

### 5.1.1.2 $\Delta B$ $^7Li$ in LiI mit CuI

Abb. 5.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von $^7Li$ in reinem LiI und in LiI, das mit CuI dotiert wurde. Die Verschiebung der Linienverschmälerung zu tiefen Temperaturen mit steigender Zusatzkonzentration zeigt, daß ein Zu-

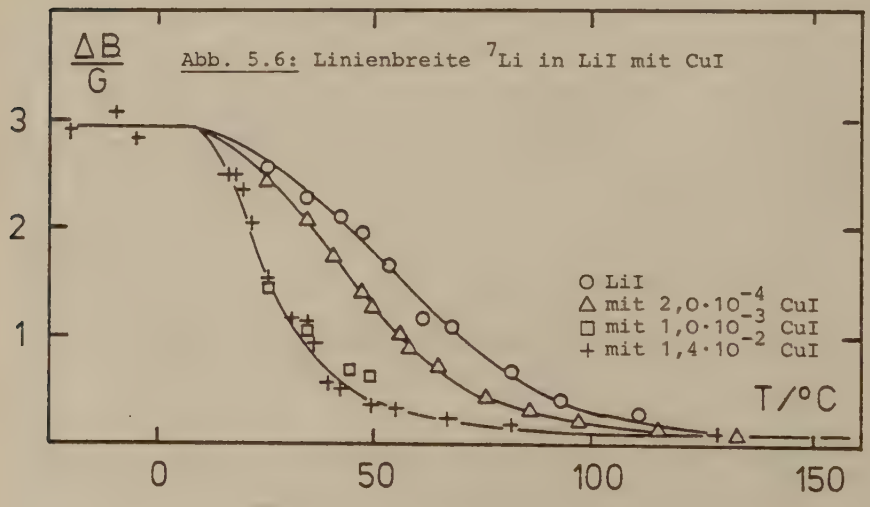



Abb. 5.6: Linienbreite $^7Li$ in LiI mit CuI

satz von CuI die Platzwechselfrequenz der $Li^+$-Teilchen erhöht. Die aus den Breitlinienmessungen bestimmten Sprungfrequenzen $\nu_{Li}$ sind in Abb. 5.7 als lg$\nu$ gegen 1/T dargestellt.

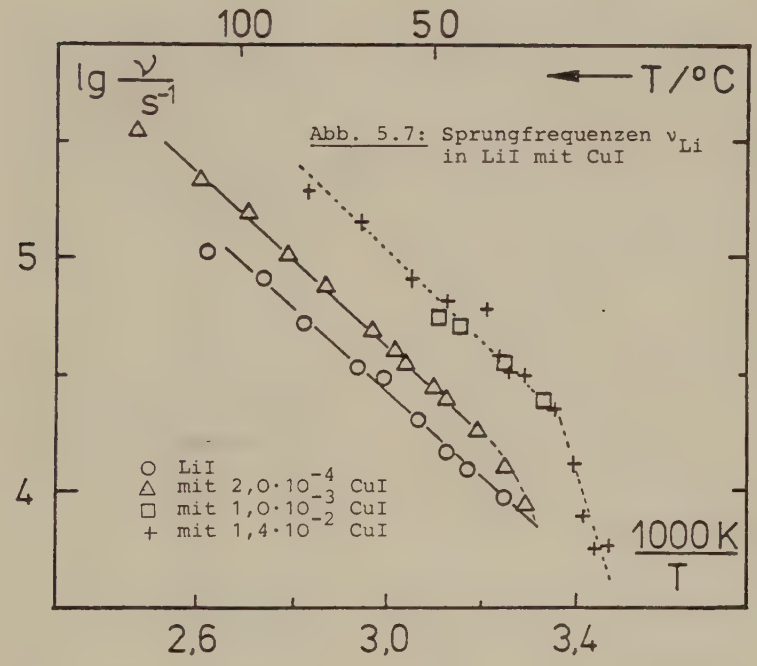



Abb. 5.7: Sprungfrequenzen $\nu_{Li}$ in LiI mit CuI

Für reines LiI und LiI + $2\cdot10^{-4}$ CuI läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz durch einen Arrheniusansatz beschreiben. Aus der Anpassung an $\nu_{Li}=\nu_o' \exp-(E_a/kT)$ ergibt sich:

Tabelle 5.3

| | $\nu_o'/s^{-1}$ | $E_a/eV$ | r |
|---|---|---|---|
| LiI, rein [o] | $4 \cdot 10^9$ | 0,36 | 0,995 |
| LiI + $2 \cdot 10^{-4}$ CuI | $2{,}3 \cdot 10^{10}$ | 0,38 | 0,999 |

Die Aktivierungsenergien stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Damit und durch Vergleich mit den für $LiI/CdI_2$ ermittelten Werten ergibt sich, daß der hier bestimmte Wert für $E_a$ der Bewegungsenergie der $Li^+$-Teilchen über Leerstellen entspricht.

In den höher dotierten Proben tritt, wie bereits in $LiI+CdI_2$ beobachtet, ein temperaturabhängiger Wert für die Aktivierungsenergie der Sprungfrequenz auf, der zu tiefen Temperaturen hin zunimmt. In den Proben, deren Dotierungskonzentration $1 \cdot 10^{-3}$ oder $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ CuI beträgt, läßt sich kein eindeutig unterscheidbarer Einfluß des Zusatzes auf den $Li^+$-Platzwechsel mehr feststellen.

---

[o] Diese Daten für 'reines' LiI unterscheiden sich geringfügig von den zuvor (Tab. 5.2) angegebenen: die Aktivierungsenergie ist hier um 1,6 % geringer, der Vorfaktor $\nu_o'$ um den Faktor 1,8 höher. Dies rührt daher, daß für jede Dotierungsreihe mindestens eine reine Probe identischer Herstellungsweise angefertigt wurde (siehe Kapitel 4), um die vollständige Vergleichbarkeit der einzelnen Probenreihen zu gewährleisten. Gleichzeitig ergibt der Vergleich entsprechender Proben verschiedener Dotierungsreihen Aufschluß über die Reproduzierbarkeit der Messungen und der Substanzbehandlungen. Da stets gefunden wurde, daß die jeweiligen Aktivierungsenergien in Proben gleicher Herstellungsweise im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmen, wird im folgenden hierauf nicht mehr explizit eingegangen.

## 5.1.2 Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit von $^7Li$

### 5.1.2.1 $T_1$ $^7Li$ in LiI mit $CdI_2$

Die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1$ des Isotops $^7Li$ wurde bei einer Meßfrequenz von 10 MHz in reinem und $CdI_2$-dotiertem LiI bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 5.8 als $1/T_1$ (Relaxationsrate) gegen die Temperatur aufgetragen. Die Relaxationsrate durchläuft für alle Proben ein Maximum. Die Höhe des Maximums ist unabhängig von der Dotierungskonzentration, die Maximumstemperatur T* verschiebt sich mit steigendem Zusatz zu niedrigeren Werten:

| | $T^*/^oC$ | $(1/T_1)^*/s^{-1}$ | o→ |
|---|---|---|---|
| LiI, rein | 330±5 | | |
| LiI + $2{,}0\cdot10^{-4}$ $CdI_2$ | 322±5 | 2,84 | |
| LiI + $8{,}8\cdot10^{-4}$ $CdI_2$ | 305±8 | | |

In allen Proben wurde im gesamten experimentell überstrichenen Temperaturbereich ein zeitlicher Verlauf der Magnetisierung $M_z(t)$ beobachtet, der einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt und durch Gl. (2.29) beschrieben werden kann. Vernachlässigt man den Anteil des Isotops $^6Li$ im vorliegenden Spinsystem (geringe Häufigkeit und geringe Kernresonanzempfindlichkeit, siehe Tab. 2.1), so kann LiI als Zwei-Spin-System betrachtet werden.

---

o→ Alle Angaben, die sich auf ein Relaxationsmaximum beziehen, werden in dieser Arbeit mit * gekennzeichnet.

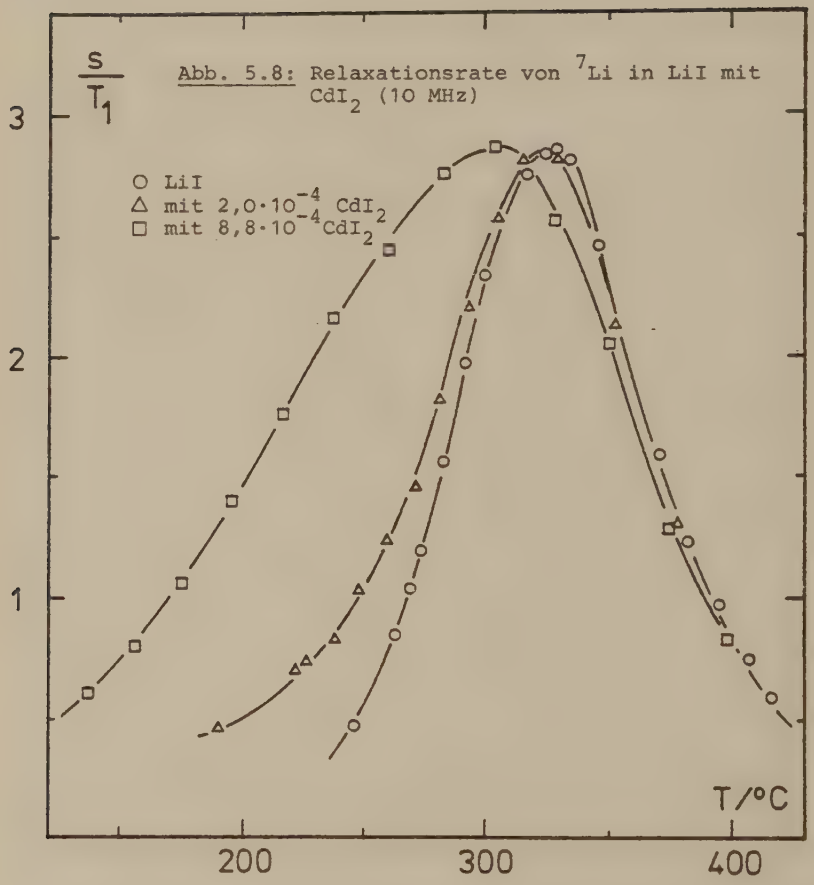



Abb. 5.8: Relaxationsrate von $^{7}Li$ in LiI mit $CdI_2$ (10 MHz)

In Abschnitt 2.3.4 wurde erläutert, daß die verschiedenen Ansätze zur Berechnung der Spektraldichten für Ein-Spin-Systeme in kfz-Gittern zu nahezu identischen Ergebnissen für $1/T_1^I$ führen. Die für ein Zwei-Spin-System notwendige Erweiterung des theoretischen Ausdrucks für $1/T_1$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^I} + \frac{1}{T_1^{II}}$$

ändert daran nichts. In Abb. 5.9 ist die nach dem Sholl'schen Modell berechnete Relaxationsrate von $^7Li$ in LiI für eine Meßfrequenz von 10 MHz dargestellt. Für die Auftragung gilt:

$$\tau = 1/\nu_{Li}.$$

Die Korrelation der Bewegung der Gitterbausteine im Festkörper wurde nach dem in Abschnitt 2.4 erläuterten Modell von Eisenstadt und Redfield berücksichtigt. Die Beiträge zur Relaxation durch die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen wurden in Abb.5.9 gesondert eingetragen. Man erkennt, daß der Beitrag der Wechselwirkung Li-I etwa 2/3 der Gesamtrelaxationsrate ausmacht.
Für einen quantitativen Vergleich zwischen berechneter und experimentell bestimmter maximaler Relaxationsrate muß die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten berücksichtigt werden. Dann erhält man:

$(1/T_1)^*$, experimentell: 2,84 $s^{-1}$; $(1/T_1)^*$, berechnet: 2,64 $s^{-1}$.

Diese gute Übereinstimmung bestätigt die Gültigkeit der zur Anwendung von Gl. (2.30) getroffenen Näherungen und zeigt,

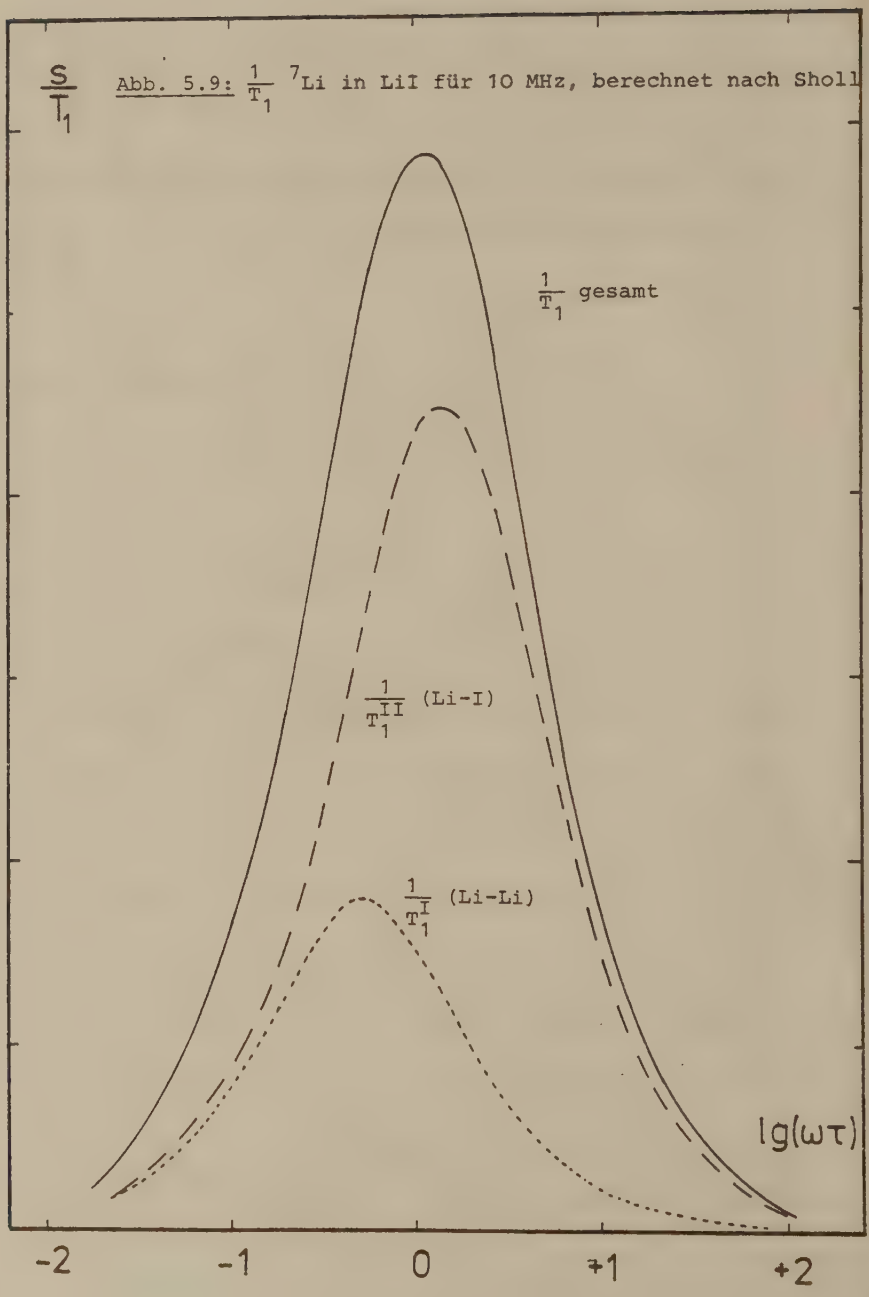



Abb. 5.9: $\frac{1}{T_1}$ $^7$Li in LiI für 10 MHz, berechnet nach Sholl

daß in LiI die Relaxation von $^7Li$ ausschließlich über Dipol-Wechselwirkungen verläuft.

Zur weiteren Auswertung werden die berechnete und die experimentell erhaltenen maximalen Relaxationsraten normiert. Nach Anpassen der Lage des jeweiligen Maximums kann dann durch einen Vergleich der entsprechenden Kurven jedem experimentellem Wert für $T_1$ eine Sprungfrequenz $\nu_{Li}$ zugeordnet werden. Die derart bestimmten Sprungfrequenzen sind in Abb. 5.10 in der Form $\lg \nu_{Li}$ gegen 1/T dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz in der reinen Probe läßt sich für den gesamten überstrichenen Temperaturbereich durch die Beziehung

$$\nu_{Li} = 2{,}8 \cdot 10^{16}\ s^{-1} \exp-(1{,}0\ eV/kT)$$

beschreiben. Bei hohen Temperaturen stimmen die Werte der Sprungfrequenzen in den dotierten Proben mit denen der reinen Substanz überein. Im Bereich tieferer Temperaturen zeigt die Auftragung für die dotierten Proben einen Knick. Unterhalb des jeweiligen Knickes wird die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz deutlich geringer.

Dieses Verhalten der Sprungfrequenzen in der reinen und den dotierten Proben ist charakteristisch für den Übergang zwischen Fremd- und Eigenfehlordnungsbereich in den dotierten Proben. Für eine Wanderung der $Li^+$-Teilchen über Leerstellen und Schottkyfehlordnung in LiI ergibt sich für die Sprungfrequenz im Fremdfehlordnungsbereich:

$$\nu_{Li} = \nu_o' \exp(-\Delta H_m/kT) \qquad (5.3)$$

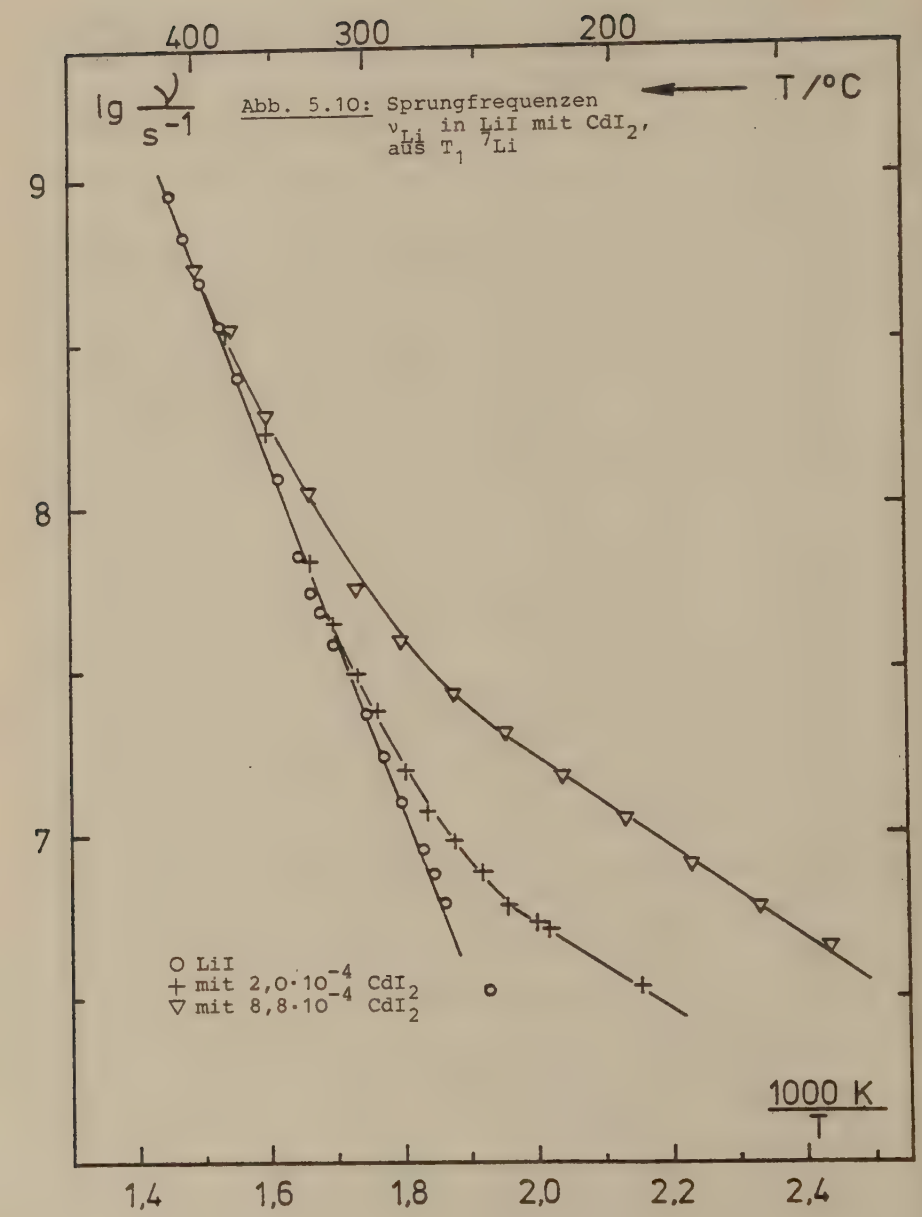



Abb. 5.10: Sprungfrequenzen $\nu_{Li}$ in LiI mit $CdI_2$, aus $T_1$ $^7Li$

Im Eigenfehlordnungsbereich gilt:

$$\nu_{Li} = \nu_o' \exp-(\Delta H_m/kT) \exp-(\Delta H_S/2kT) \qquad (5.4)$$

wobei $\Delta H_S$ die Enthalpie für die Bildung eines Schottky-Fehlerpaares ist.

Im Übergang zwischen beiden Bereichen ist die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz nicht konstant. Daher kann $\Delta H_m$ aus den vorliegenden $T_1$-Messungen nur abgeschätzt werden. Es ergeben sich Werte von etwa 0,3-0,33 eV. Aufgrund der Unsicherheit der Bestimmung von $\Delta H_m$ aus diesen Daten muß zur Ermittelung von $\Delta H_S$ aus Gl. (5.4) auf die Ergebnisse der Linienbreitenmessungen zurückgegriffen werden. Die Bestimmung von $\Delta H_S$ wird daher in der Diskussion erläutert.

### 5.1.2.2 $T_1$ $^7$Li in LiI mit CuI

Die $^7$Li Spin-Gitter-Relaxationszeit in reinem und in CuI-dotiertem LiI wurde bei einer Meßfrequenz von 10 MHz bestimmt, in LiI + $2 \cdot 10^{-4}$ CuI zusätzlich bei 20 MHz. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten ist in Abb. 5.11 dargestellt. Auch in LiI, das mit CuI dotiert ist, sind die maximalen Relaxationsraten unabhängig von der Dotierungskonzentration, die Lage des Maximums wird mit steigendem Zusatz zu tieferen Temperaturen verschoben. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt in der gleichen Weise wie zuvor für die $T_1$-Messungen an LiI mit $CdI_2$ beschrieben. Der Vergleich der experimentellen mit berechneten Werten zeigt, daß in LiI mit CuI die Relaxation

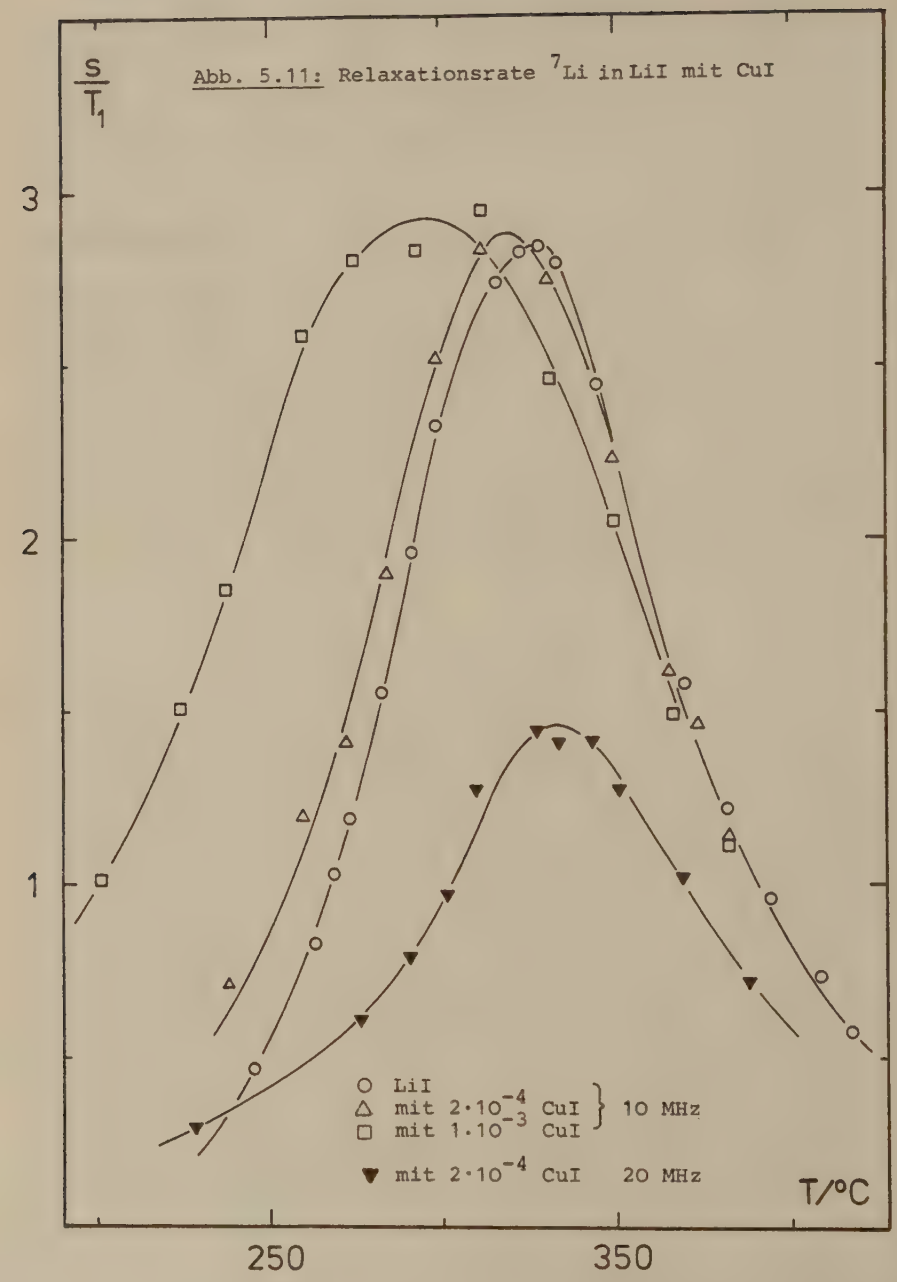



Abb. 5.11: Relaxationsrate $^{7}Li$ in LiI mit CuI

von $^7Li$ ausschließlich über dipolare Wechselwirkungen erfolgt.

Die Temperaturabhängigkeit der aus den $T_1$-Messungen bestimmten Sprungfrequenzen ist in Abb. 5.12 dargestellt. Die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel beträgt für die reine Probe im gesamten Temperaturbereich 1,0 eV. Die Auftragung der in den dotierten Proben erhaltenen Sprungfrequenzen zeigt den schon in LiI mit $CdI_2$ beobachteten Verlauf, der einem Übergang zwischen Fremd- und Eigenfehlordnungsbereich zuzuschreiben ist. Eine Abschätzung der Bewegungsenergie $\Delta H_m$ der $Li^+$-Teilchen aus dem Tieftemperaturbereich führt für die dotierten Proben zu einem Wert von ca. 0,47 eV. Aufgrund der wenigen Meßpunkte und der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie in diesem Bereich wird eine weitergehende Auswertung nicht durchgeführt. Der Meßbereich wurde nicht weiter zu tiefen Temperaturen hin ausgedehnt, da die Relaxationszeiten hier recht lang werden, was aus meßtechnischen Gründen eine größere Ungenauigkeit in der Bestimmung von $T_1$ zur Folge hat.
Für Relaxationsprozesse, die durch Dipolwechselwirkungen verursacht werden, ist die Relaxationsrate am Maximum umgekehrt proportional zur Meßfrequenz:

$$(\frac{1}{T_1})^* \sim \frac{1}{\omega}$$

Eine solche Frequenzabhängigkeit wird bei den Messungen an LiI + $2 \cdot 10^{-4}$ CuI beobachtet, siehe Abb. 5.11. Die maximale Relaxationsrate in dieser Probe beträgt bei 10 MHz 2,9±0,8 $s^{-1}$, für 20 MHz bestimmt man 1,44±0,04 $s^{-1}$. Eine Relaxation auf-

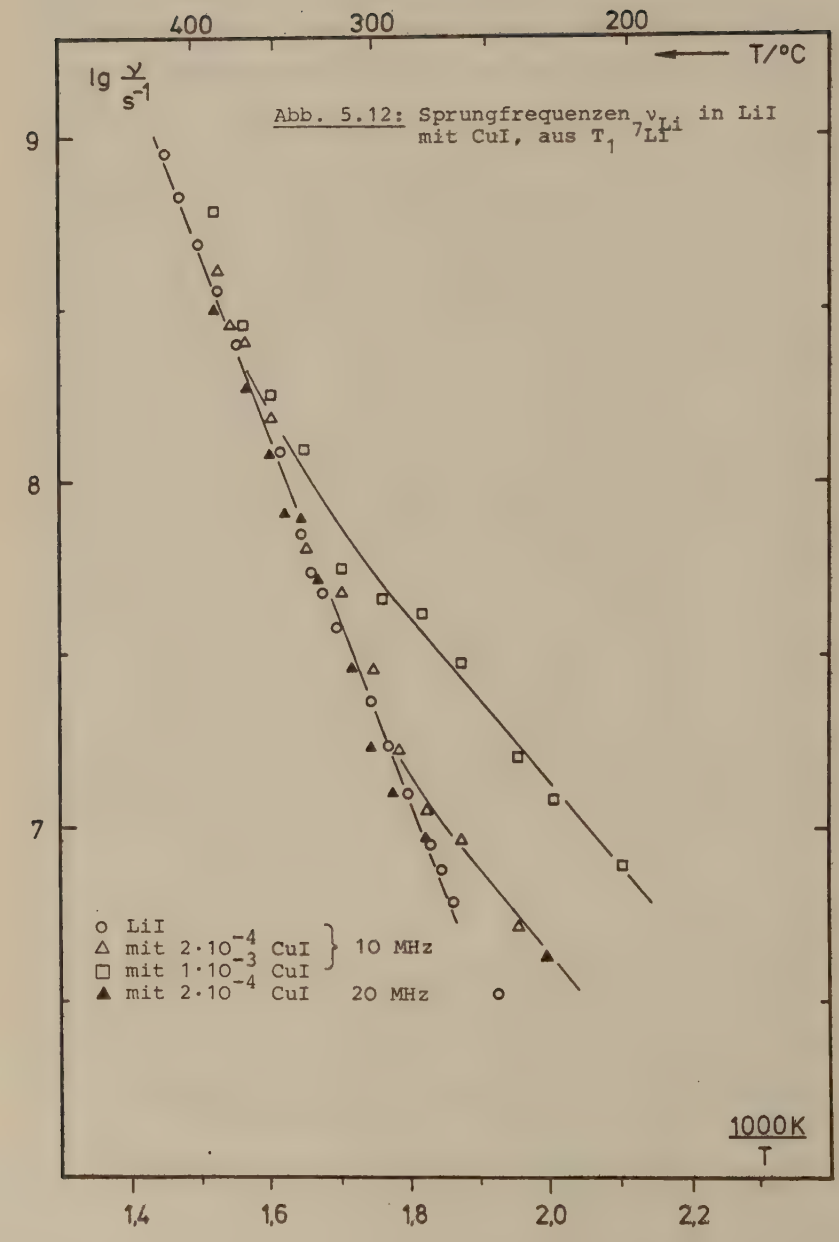



Abb. 5.12: Sprungfrequenzen $\nu_{Li}$ in LiI mit CuI, aus $T_1$ $^7Li$

grund von Quadrupolwechselwirkungen zeigt zwar die gleiche Frequenzabhängigkeit, kann aber wegen der guten Übereinstimmung zwischen experimenteller und für reine Dipolrelaxation berechneter maximaler Relaxationsrate für beide Meßfrequenzen ausgeschlossen werden.

Bei der Messung mit 20 MHz tritt die maximale Relaxationsrate bei einer höheren Temperatur auf als für 10 MHz. Aus der Differenz der Maximumstemperaturen läßt sich die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel im entsprechenden Temperaturbereich abschätzen. Mit

$$E_a = k \frac{T_1^* \, T_2^*}{T_1^* - T_2^*} \ln \frac{\omega_1}{\omega_2} \quad ,$$

wobei die Indizes die verschiedenen Meßfrequenzen bezeichnen, erhält man $E_a \approx 1{,}2$ eV in guter Übereinstimmung mit dem aus der Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen bestimmten Wert.

### 5.1.3 Messungen der Linienbreite von $^{127}I$

#### 5.1.3.1 $\Delta B$ $^{127}I$ in LiI mit $CdI_2$

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von $^{127}I$ in reinem und $CdI_2$-dotiertem LiI ist in Abb. 5.13 dargestellt. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 12 MHz durchgeführt.
In reinem LiI beträgt die experimentelle statische Linienbreite 2,2 G (berechnet: 2,36 G). Im Temperaturbereich zwischen 40 und 100°C tritt eine Verschmälerung der Linie auf 1,4 G ein. Diese Restlinienbreite bleibt bis 300°C konstant und steigt bei weiterer Temperaturerhöhung leicht an (auf 1,7 G bei 400°C). Die Linienverschmälerung ist auf den Platzwechsel der $Li^+$-Teilchen zurückzuführen, deren mittlere Sprungfrequenz in diesem Temperaturbereich $10^4$ bis $10^5$ $s^{-1}$ beträgt, siehe Abb. 5.4. Die wesentlich geringere Platzwechselfrequenz der Anionen in LiI zeigt sich an der Restlinienbreite von 1,4 G. Für ein starres Anionengitter beträgt das 2. Moment der Linie aufgrund der Wechselwirkung zwischen den $I^-$-Teilchen 0,41 $G^2$. Für ein Signal mit Gaußform bestimmt man hieraus eine Linienbreite von 1,3 G.
In den dotierten Proben weicht die Temperaturabhängigkeit der $^{127}I$-Linienbreite im Bereich der Raumtemperatur und bei Temperaturen oberhalb 250°C erheblich von der der reinen Substanz ab. Zwischen etwa -30 und +100°C durchläuft die Linienbreite der dotierten Proben ein Maximum, dessen Höhe mit steigender Zusatzkonzentration zunimmt. Die maximalen Linienbreiten für die einzelnen Dotierungskonzentrationen betragen:

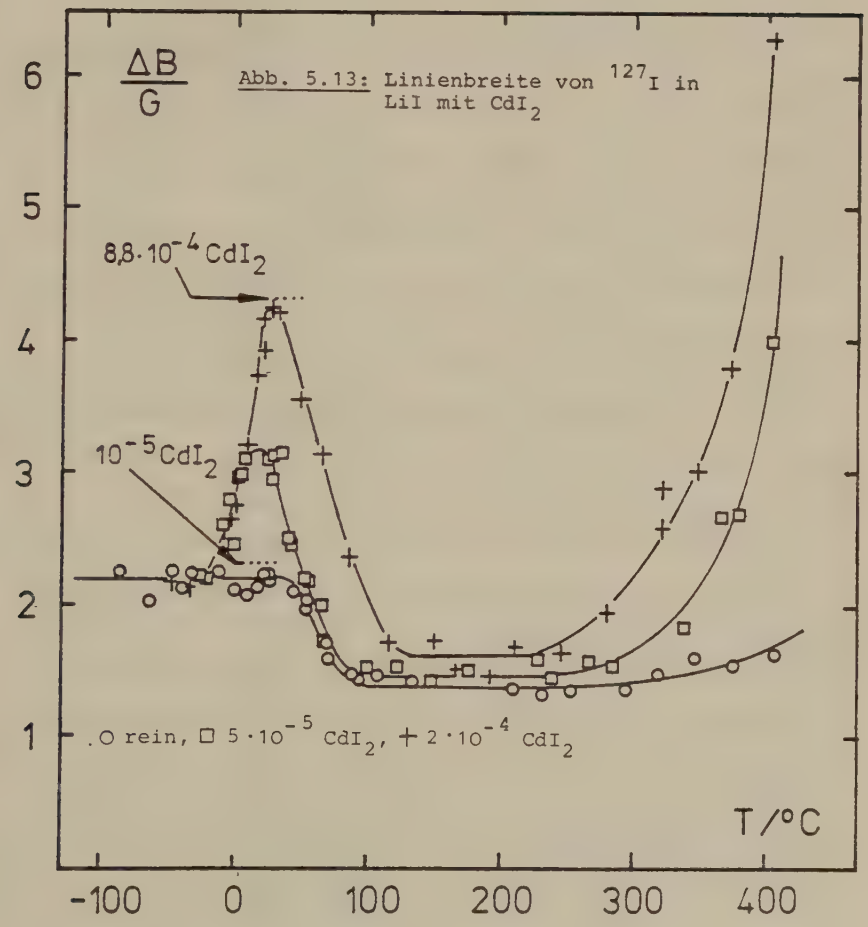



Abb. 5.13: Linienbreite von $^{127}I$ in LiI mit $CdI_2$

| Substanz | $\Delta B_{max.}$/G |
|---|---|
| LiI + $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$ | 2,23 |
| LiI + $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$ | 3,15 |
| LiI + $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ $CdI_2$ | 4,25 |
| LiI + $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ $CdI_2$ | 4,3 |

Man erkennt, daß die Erhöhung der Dotierungskonzentration über $2 \cdot 10^{-4}$ $CdI_2$ hinaus keinen eindeutigen Einfluß mehr auf die Höhe des Maximums ausübt. In der Probe LiI + $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$ ist die Verbreiterung der Linie gegenüber der reinen Substanz zu gering, um eine quantitative Aussage zu erlauben.

Die Übereinstimmung mit berechneten Werten zeigt, daß die statische Linienbreite von $^{127}I$ in LiI und die Verschmälerung der Linie auf die Restlinienbreite von 1,4 G durch dipolare Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Das Auftreten eines Maximums in der Linienbreite der dotierten Proben entsteht durch Quadrupolwechselwirkungen infolge der Bewegung eines Gitterfehlers. Um die Platzwechselfrequenz dieses Gitterfehlers zu bestimmen, wird zunächst durch Bilden der Differenz $(\Delta B_{dot.} - \Delta B_{rein})$ der dipolare Anteil an der Linienbreite in den dotierten Proben eliminiert.

Hierbei werden sowohl die konzentrationsabhängige Verschiebung der dipolaren Linienbreite (siehe Abb. 5.1) als auch der Quadrupolbeitrag zur Restlinienbreite (siehe Abb. 5.13) berücksichtigt. Die Auftragung der Differenzlinienbreiten gegen die Temperatur liefert:

| Dotierung | $\Delta(\Delta B)^*$/G | $T^*/^\circ C$ |
|---|---|---|
| $5 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$ | 1,3 | 24 |
| $2 \cdot 10^{-4}$ $CdI_2$ | 2,8 | 25 |

Die Werte der Sprungfrequenzen $\nu_f$ ergeben sich dann aus einem Vergleich der normierten experimentellen Temperaturabhängigkeit der Differenzlinienbreite mit berechneten Daten, die die Information über die Spektraldichte enthalten, vergleiche 2.3.6.2. Die Temperaturabhängigkeit der derart bestimmten Sprungfrequenzen ist in Abb. 5.14 in der Form $lg\nu_f$ gegen 1/T dargestellt. Die Absolutwerte der Sprungfrequenzen $\nu_f$ sind oberhalb 40°C unabhängig von der Dotierungskonzentration. Auch die Aktivierungsenergien stimmen überein. Unterhalb 40°C ist die Aktivierungsenergie in der höher dotierten Probe deutlich temperaturabhängig und nimmt zu tiefen Temperaturen hin zu. Ein ähnliches Verhalten zeigten auch die aus den $^7Li$-Linienbreitenmessungen an diesen Proben bestimmten Sprungfrequenzen $\nu_{Li}$ in diesem Temperaturbereich. Es liegt daher nahe, die Temperaturabhängigkeit von $E_a$ Assoziations- und/oder Löslichkeitseffekten zuzuschreiben. Damit in Einklang steht, daß die Höhe der Maxima nicht proportional zur Dotierungskonzentration ist.

Aus diesem Grund ist die Bestimmung der Aktivierungsenergie für den Platzwechsel des Gitterfehlers mit einer recht großen Unsicherheit behaftet, für beide Dotierungen gilt: $E_a = 0{,}35 \pm 0{,}06$ eV ($T \geq 40^\circ C$). Auf die recht gute Übereinstimmung dieses Wertes mit $\Delta H_m$ aus den Linienbreitenmessungen an $^7Li$ wird in der Diskussion eingegangen.

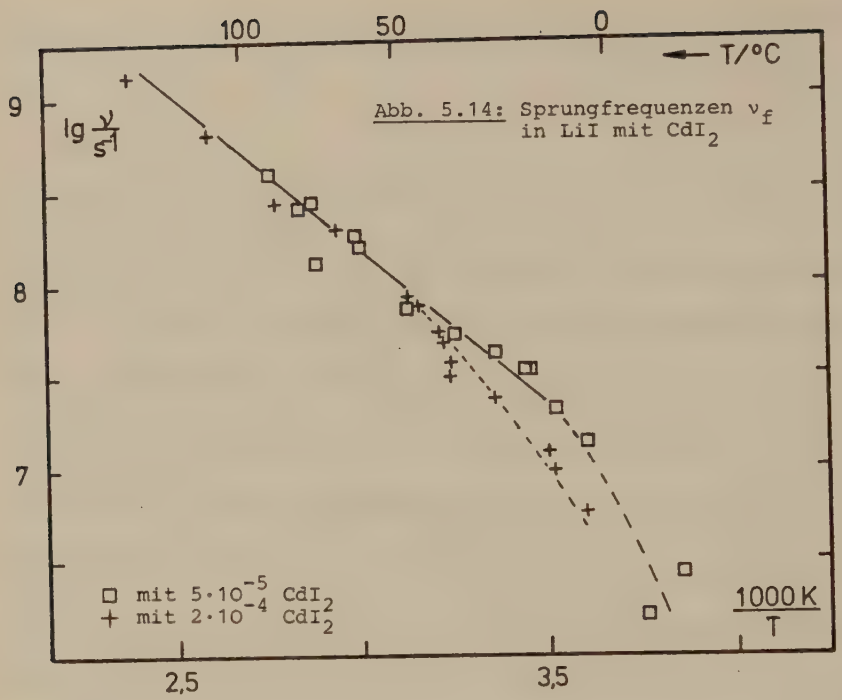



Abb. 5.14: Sprungfrequenzen $\nu_f$ in LiI mit $CdI_2$

Bei Temperaturen oberhalb 250°C steigt die Linienbreite von $^{127}I$ in den dotierten Proben steil an, siehe Abb. 5.13. Die Verbreiterung der Linie nimmt mit steigender Zusatzkonzentration zu und entspricht der Tieftemperaturflanke eines weiteren Linienbreitenmaximums, dessen maximale Linienbreite in der Nähe des Schmelzpunktes der Substanz zu erwarten ist.
Eine Auswertung nur der Tieftemperaturflanke dieses Maximums führt lediglich zu qualitativen Aussagen und wird daher nicht durchgeführt. Mit Sicherheit jedoch tritt in $CdI_2$-dotiertem

LiI ein Gitterfehler auf, dessen Platzwechselfrequenz bei Temperaturen um 450°C von der Größenordnung $10^8$ $s^{-1}$ ist. Dieser Gitterfehler ist nicht identisch mit demjenigen, der das Linienbreitenmaximum bei tiefen Temperaturen hervorruft.

5.1.3.2 $\Delta B$ $^{127}I$ in LiI mit CuI

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von $^{127}I$ in reinem und CuI-dotiertem LiI ist in Abb. 5.15 dargestellt. Aufgetragen ist nur der Tieftemperaturbereich bis 200°C. Die Meßfrequenz für alle Messungen betrug 12 MHz.
Linienverschmälerung und Restlinienbreite der reinen Substanz beruhen auf dipolaren Wechselwirkungen, siehe 5.1.3.1. In LiI+ $10^{-3}$ CuI durchläuft die Linienbreite im Bereich der Raumtemperatur ein Maximum, $\Delta B_{max.}$=4,1 G bei 22°C. Bei einer Erhöhung der Temperatur verschmälert die Linie zunächst auf 2,4 G bei 90°C. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einem steilen Anstieg der Linienbreite mit der Temperatur.

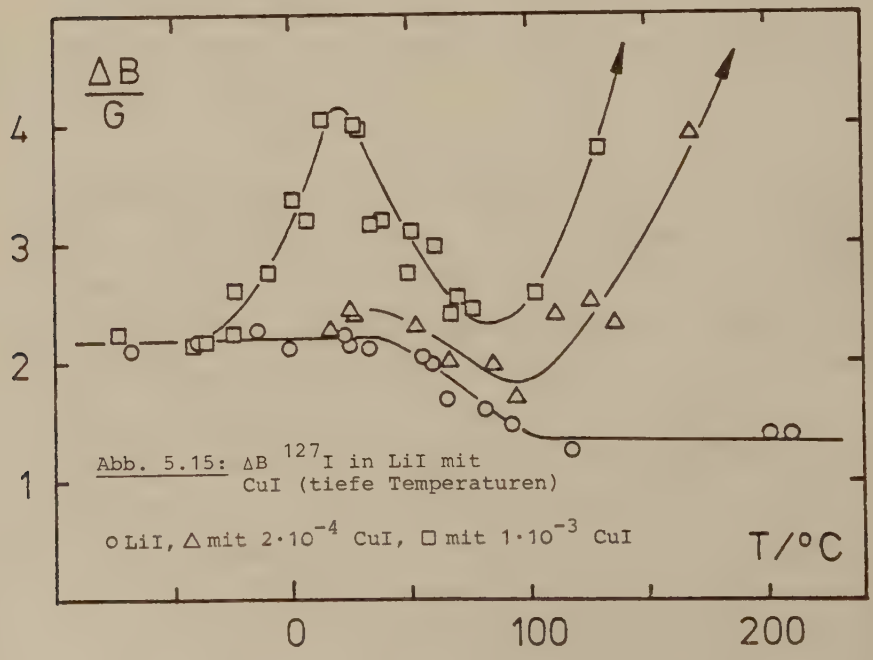



Abb. 5.15: $\Delta B$ $^{127}I$ in LiI mit CuI (tiefe Temperaturen)

Das Linienbreitenmaximum bei 22°C entsteht durch Quadrupolwechselwirkungen infolge der Bewegung eines Gitterfehlers. Die entsprechende Auswertung führt zu der in Abb. 5.16 gezeigten Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz $\nu_f$ des Gitterfehlers. Dabei wurde sowohl der dipolare Anteil an der Linienbreite als auch der quadrupolare Beitrag, der sich aus dem erneuten Anstieg der Linienbreite bei hohen Temperaturen ergibt, berücksichtigt.

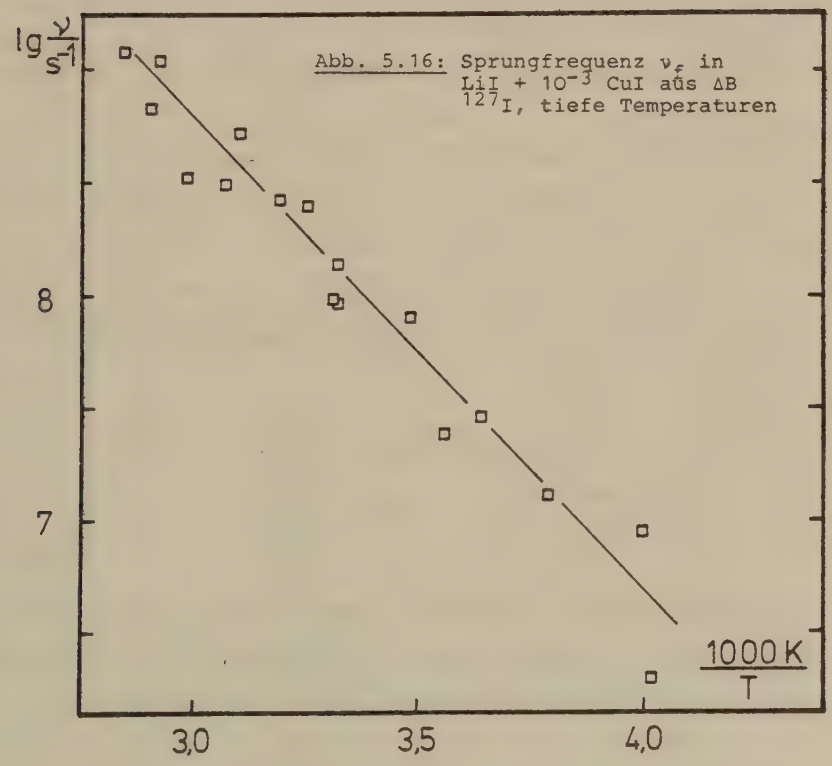



Abb. 5.16: Sprungfrequenz $\nu_f$ in LiI + $10^{-3}$ CuI aus $\Delta B$ $^{127}I$, tiefe Temperaturen

Die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz läßt sich dann für den Temperaturbereich zwischen -30 und +90°C durch

$$\nu_f = 1 \cdot 10^{15}\ s^{-1}\ \exp-(0{,}41\ eV/kT)$$

beschreiben.

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite in LiI + $2 \cdot 10^{-4}$ CuI zeigt ein ähnliches Verhalten wie diejenige der höher dotierten Probe. Die bei tiefen Temperaturen eintretende Verbreiterung der Linie gegenüber der Linienbreite der reinen Substanz ist jedoch so gering, daß auf eine quantitative Auswertung verzichtet wird. Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite oberhalb 100°C wird im folgenden beschrieben.

Die Temperaturabhängigkeit der $^{127}$I-Linienbreite bei hohen Temperaturen ist in Abb. 5.17 dargestellt. Während die Linienbreite in der reinen Substanz zwischen 100 und 400°C nahezu konstant bleibt, zeigen sich in den dotierten Proben ausgeprägte Maxima der Linienbreite. Die Temperatur, bei der die maximale Linienbreite auftritt, ist unabhängig von der Dotierungskonzentration, die Höhe des Maximums annähernd proportional zum Gehalt an CuI:

Tabelle 5.4

| | $\Delta(\Delta B)^*/G$ | $T^*/°C$ |
|---|---|---|
| LiI + $2 \cdot 10^{-4}$ CuI | 8,7 | 235±10 |
| LiI + $1 \cdot 10^{-3}$ CuI | 32,6 | 230±10 |

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite bestimmten Sprungfrequenzen $\nu_f$ sind in Abb. 5.18 dargestellt. Die Auftragung geschieht in der üblichen Form $\lg\nu_f$ gegen 1/T. Für die beiden

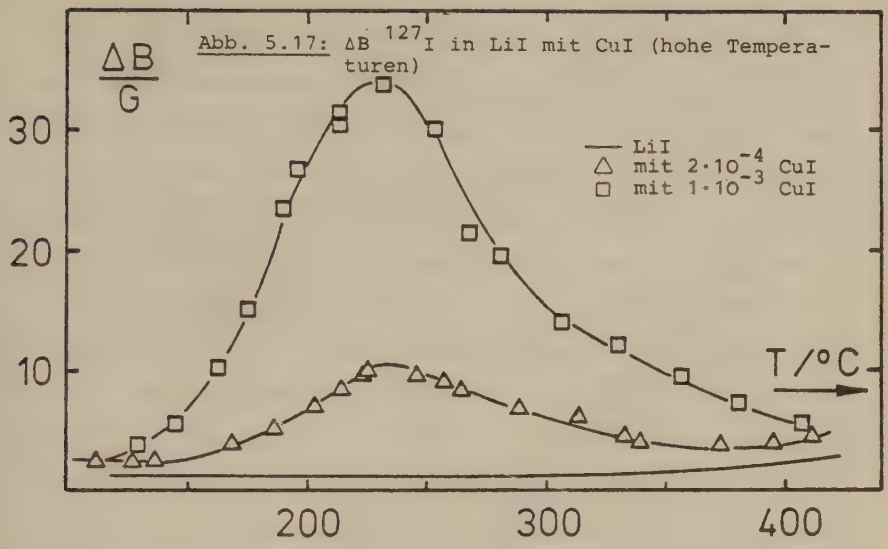



Abb. 5.17: $\Delta B$ $^{127}I$ in LiI mit CuI (hohe Temperaturen)

Dotierungskonzentrationen erhält man nahezu identische Werte für die Sprungfrequenz des Gitterfehlers. Lediglich in der Nähe der Maximumstemperatur ist die Sprungfrequenz in der höher dotierten Probe um etwa 30 % höher als in LiI + $2 \cdot 10^{-4}$ CuI.

Eine genaue Analyse der Daten zeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz für Temperaturen oberhalb und unterhalb des Maximums verschieden ist. Diese Differenz liegt für LiI + $2 \cdot 10^{-4}$ CuI noch innerhalb der Fehlergrenzen, für LiI + $1 \cdot 10^{-3}$ CuI kann sie eindeutig bestimmt werden:

Tabelle 5.5

| | $E_a$/eV ($T<T^*$) | $E_a$/eV ($T>T^*$) |
|---|---|---|
| LiI + $2 \cdot 10^{-4}$ CuI | 0,52±0,04 | 0,46±0,03 |
| LiI + $1 \cdot 10^{-3}$ CuI | 0,59±0,04 | 0,41±0,03 |

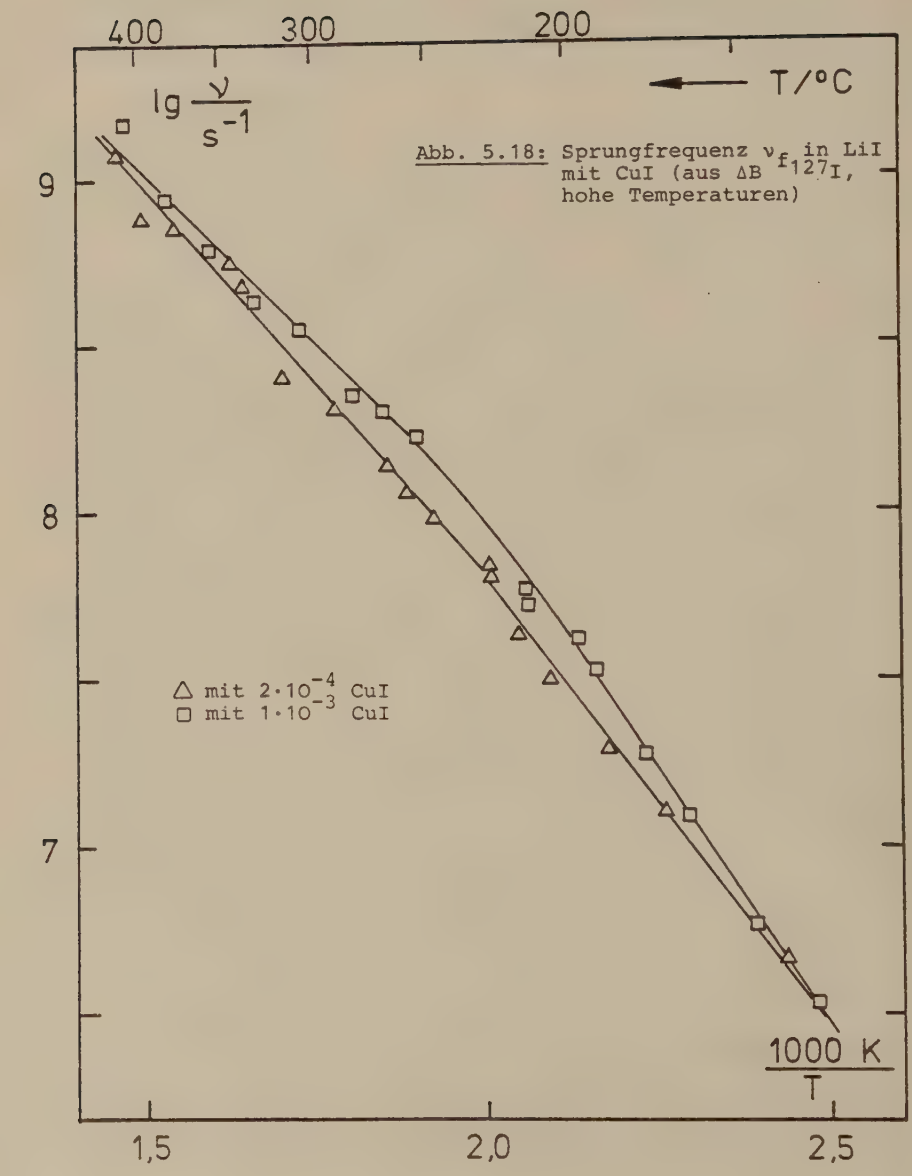


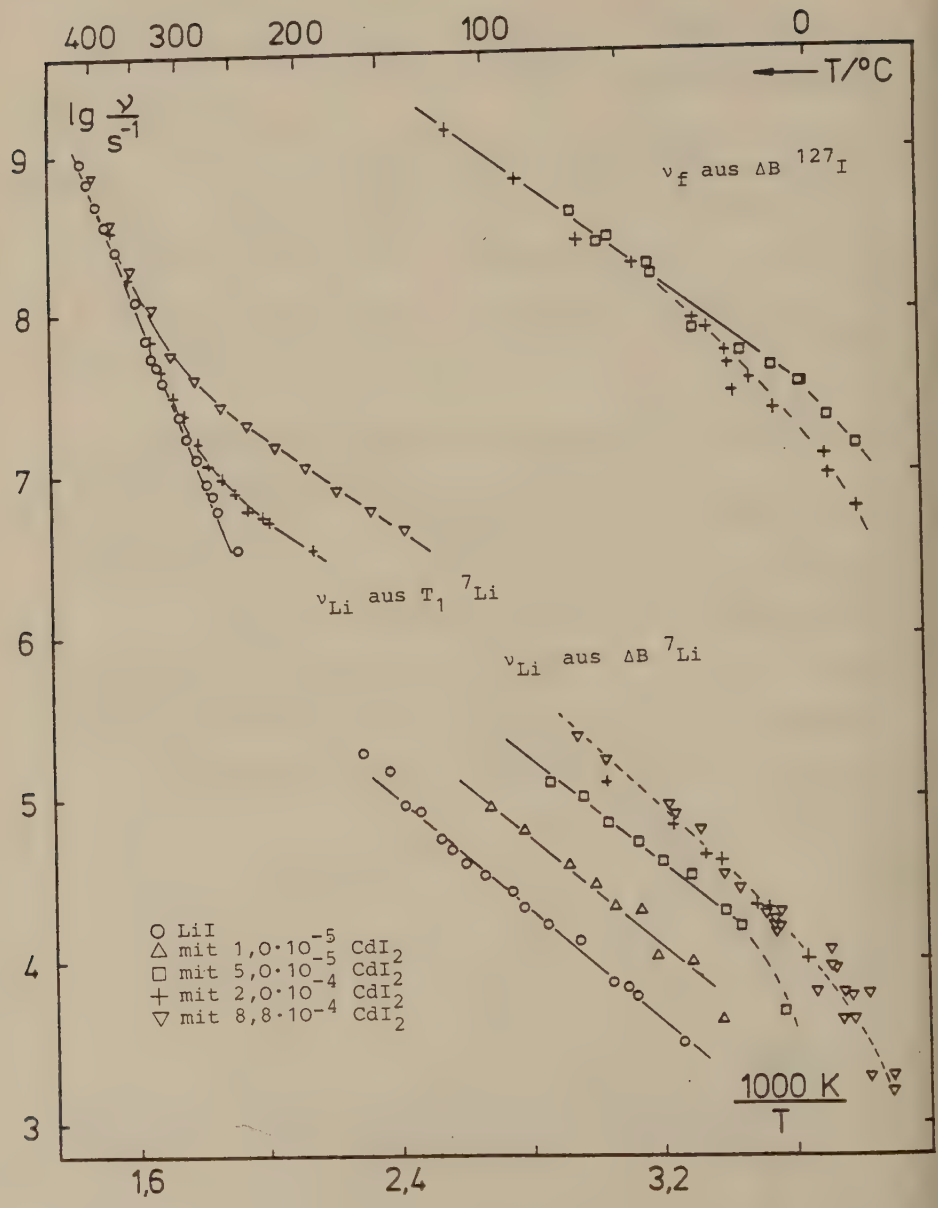

Abb. 5.18: Sprungfrequenz $\nu_{f\,^{127}I}$ in LiI mit CuI (aus $\Delta B\,^{127}I$, hohe Temperaturen)

### 5.1.4 Gegenüberstellung und Diskussion der Meßergebnisse an LiI

Übereinstimmend weisen die in der Literatur vorhandenen experimentellen Resultate und theoretischen Überlegungen zur Diffusion in den Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur auf die Schottky-Fehlordnung als vorherrschenden Fehlordnungstypus hin. Der Platzwechsel der Gitterbausteine erfolgt über Leerstellen der entsprechenden Teilgitter, deren Konzentration durch den in der Regel substitutionellen Einbau heterovalenter Fremdionen beeinflußt werden kann.
Im folgenden wird gezeigt, daß diese Vorstellungen auch für LiI, das mit $CdI_2$ dotiert wird, zutreffend sind. Anhand des Vergleiches der Meßergebnisse für LiI mit $CdI_2$ mit denen der CuI-Dotierung wird die ungewöhnliche Art des Einbaus und des Platzwechsels von $Cu^{+}$ in LiI bestimmt und erläutert.

Die aus den zuvor beschriebenen Messungen bestimmten Sprungfrequenzen in LiI mit $CdI_2$ sind noch einmal in der Abb. 5.19, diejenigen in LiI mit CuI in Abb. 5.20 zusammengestellt.

Abb. 5.19: Sprungfrequenzen in LiI mit $CdI_2$



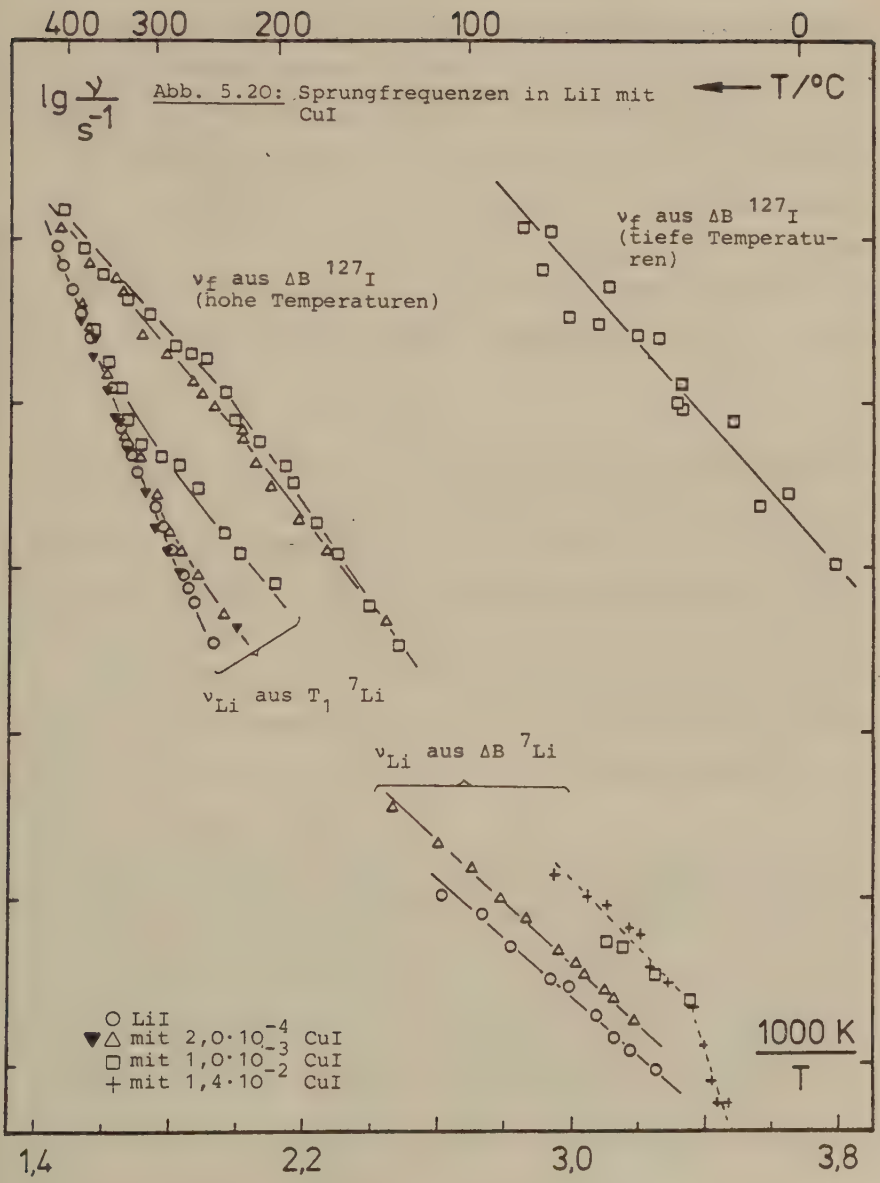



Abb. 5.20: Sprungfrequenzen in LiI mit CuI

5.1.4.1 Einbau von $Cd^{2+}$ und $Cu^{+}$ in LiI

Die Resultate der Linienverschmälerungen zeigen, daß sowohl ein Zusatz von $CdI_2$ als auch der von CuI die Sprungfrequenz der $Li^{+}$-Teilchen in LiI und daher auch die Konzentration der Leerstellen im Kationenteilgitter erhöht, siehe Abbn. 5.19 und 5.20. Im Falle des $CdI_2$ ist die Erhöhung der Kationenleerstellenkonzentration bis zu $10^{-4}$ $CdI_2$ proportional zur Einwaage. Für $CdI_2$ wird daher in Übereinstimmung mit dem in der Literatur stets angegebenem Verhalten zweiwertiger Fremdkationen in Alkalihalogeniden ein substitutioneller Einbau ins Wirtsgitter nach:

$$CdI_2 \Rightarrow Cd_{Li}^{\cdot} + V_{Li}^{'} + 2\, I_I^x \qquad (5.5)$$

vorgeschlagen.

Ein entsprechender Einbau des $Cu^{+}$ Ions in LiI führt nicht zu einer Erzeugung von Leerstellen im Kationenteilgitter und kann daher die beobachtete Erhöhung der Platzwechselfrequenz des $Li^{+}$ nicht erklären. Vielmehr weisen die experimentellen Ergebnisse darauf hin, daß $Cu^{+}$-Ionen Zwischengitterpositionen besetzen. Der Einbau ins Zwischengitter führt nach:

$$CuI \Rightarrow Cu_i^{\cdot} + V_{Li}^{'} + I_I^x$$

zu einer Erhöhung der Kationenleerstellenkonzentration.

Vergleicht man die Resultate der Linienverschmälerung in den mit $CdI_2$ und CuI dotierten Proben, so zeigt sich, daß der Einfluß des jeweiligen Zusatzes auf die Sprungfrequenz des $Li^{+}$-Teilchens unterschiedlich groß ist. Schon $1 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$ verschieben die Linienverschmälerung in LiI stärker zu tieferen Tempe-

raturen als $2 \cdot 10^{-4}$ CuI. Der Einbau von $Cu^+$ ins Zwischengitter erfolgt demnach nicht vollständig, es existiert vielmehr ein Gleichgewicht zwischen $Cu^+$ auf regulären Kationenplätzen und $Cu^+$ auf Zwischengitterpositionen:

$$Cu^x_{Li} \rightleftharpoons Cu^{\cdot}_i + V'_{Li} \quad . \tag{5.6}$$

Anhand der Sprungfrequenzen $\nu_{Li}$ läßt sich das Verhältnis der durch die verschiedenen Dotierungen erzeugten Leerstellenkonzentrationen abschätzen. Bei einer Diffusion über Leerstellen gilt für die Sprungfrequenz des Lithiums:

$$\nu_{Li} = [V'_{Li}]\ \nu_o \exp-(E_a/kT) \quad . \tag{5.7}$$

Zur quantitativen Auswertung muß zunächst die Beziehung zwischen Leerstellen- und Zusatzkonzentration ermittelt werden. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert wurde, können in dotierten Festkörpern 4 Bereiche unterschiedlicher Abhängigkeit zwischen Fehlstellen- und Zusatzkonzentration auftreten: Eigen(I)- und Fremd(II)fehlordnungsbereich, sowie die Temperaturbereiche, in denen Assoziation (III) zwischen Zusatz und Leerstelle oder eine beschränkte Löslichkeit (IV) des Zusatzes den Platzwechsel bestimmen.

Die Auftragung $\lg\nu_{Li}$ gegen 1/T der aus den $^7Li$ Linienbreitenmessungen bestimmten Sprungfrequenzen zeigte für die reinen Proben sowie für Zusatzkonzentrationen bis $5 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$ für Temperaturen oberhalb $25^oC$ nur einen linearen Bereich mit in allen Fällen gleicher Aktivierungsenergie. Gleichzeitig nahm der Absolutwert der Sprungfrequenz mit der Zusatzkonzentration zu,

siehe Abbn. 5.19 und 5.20. Bei höheren Dotierungen und zu tieferen Temperaturen hin wurde eine Erhöhung der Aktivierungsenergie beobachtet. Nach den Ausführungen in 2.1 folgt daraus, daß in den reinen und gering dotierten Proben der Platzwechsel im Fremdfehlordnungsbereich beobachtet wird und daß in den anderen Fällen Assoziations- oder Löslichkeitseffekte wirksam sind.

Für den Fremdfehlordnungsbereich gilt:

$$\nu_{Li} = [V'_{Li}]\ \nu_o\ \exp-(\Delta H_m/kT) \qquad (5.8)$$

Nach (5.5) und (5.8) bestimmt sich die Leerstellenkonzentration in den $CdI_2$ dotierten Proben aus:

$$\nu_{Li} \sim [V'_{Li}] = [Cd^{2+}] + [V'_{Li}]_G \qquad (5.9)$$

Dabei ist $[V'_{Li}]_G$ die bereits in der 'reinen' Substanz vorhandene Konzentration an freien Kationenleerstellen infolge der Grundverunreinigung des Materials mit mehrwertigen Fremdkationen. Aus den experimentell erhaltenen Sprungfrequenzen bestimmt man nach Gl. (5.9) $[V'_{Li}]_G$ zu $(6\pm1)\cdot10^{-6}$. In guter Übereinstimmung hiermit betrug der Gehalt an analytisch nachgewiesenen mehrwertigen Fremdkationen in der verwendeten Grundsubstanz weniger als 9,4 ppm, siehe 4.7.

Das soeben beschriebene Verfahren zur Ermittelung der Grunddotierung läßt sich an den Resultaten der Messungen der CuI-dotierten Proben nicht durchführen, da infolge des Frenkel-Fehlordnungsgleichgewichtes (5.6) zunächst sowohl $[Cu_i^{\cdot}]$ als auch $[V'_{Li}]_G$, (andere reine Probe) unbekannt sind. $[V'_{Li}]_G$, wird daher durch den Vergleich der Sprungfrequenzen $\nu_{Li}$ in LiI mit CuI

mit denen der $CdI_2$-Probenreihe nach:

$$[V'_{Li}]_{G'} = \frac{\nu_{Li}(\text{CuI-Referenz})}{\nu_{Li}(CdI_2\text{-Referenz})} [V'_{Li}]_G$$

bestimmt. Damit können für die CuI-dotierten Proben die durch die Dotierung erzielten Konzentrationen der Kationenleerstellen abgeleitet werden. Es gilt:

$$[V'_{Li}] = \frac{\nu_{Li}(\text{CuI dotiert})}{\nu_{Li}(CdI_2 \text{ dotiert})} ([Cd^{\cdot}_{Li}] + [V'_{Li}]_G) - [V'_{Li}]_{G'} \qquad (5.10)$$

Die hiermit erhaltenen Daten sind in der später folgenden Tab. 5.6 aufgeführt. Um hieraus die Konzentration der $Cu^+$-Ionen auf Zwischengitterpositionen zu bestimmen, muß zunächst die Beziehung zwischen $[Cu^{\cdot}_i]$ und $[V'_{Li}]$ geklärt werden. Dabei sind folgende Gleichgewichte miteinander verknüpft:

Frenkel: $$\frac{[Cu^{\cdot}_i][V'_{Li}]}{c_o - [Cu^{\cdot}_i]} = K_F(T) \qquad (5.11)$$

Schottky: $$[V'_{Li}][V^{\cdot}_I] = K_S(T) \qquad (5.12)$$

Aus der Elektroneutralitätsbedingung folgt:

$$[V'_{Li}] = [Cu^{\cdot}_i] + [V^{\cdot}_I] + [G^{\cdot}_{Li}] \,, \qquad (5.13)$$

wobei $[G^{\cdot}_{Li}]$ für die Grundverunreinigung an mehrwertigen Kationen steht; es gilt: $[V'_{Li}]_{G'} = [G^{\cdot}_{Li}]$. Aus der Verknüpfung der Beziehungen (5.11)-(5.13) können drei Grenzfälle abgeleitet werden:

1) Die Grunddotierung des Materials ist so hoch, daß die Konzentration der Kationenleerstellen allein hieraus resultiert: $[G^{\cdot}_{Li}] \approx [V'_{Li}]$ = konstant. In diesem Fall müßte der Absolut-

wert der Sprungfrequenz der $Li^+$-Ionen unabhängig von dem Zusatz an CuI sein. Dies kann aus den Messungen mit Sicherheit ausgeschlossen werden, siehe Abb. 5.7.

2) Die Kationenleerstellenkonzentration wird über das Frenkelfehlordnungsgleichgewicht (5.11) durch den Zusatz der Dotierung bestimmt. Dann erhält man:

$$[V'_{Li}] \approx [Cu^{\cdot}_i] = \sqrt{K_F(c_o-[Cu^{\cdot}_i])} \approx \sqrt{K_F\ c_o} \qquad (5.14)$$

da aus dem Vergleich mit der $CdI_2$-Dotierung folgte: $[Cu^{\cdot}_i] \ll c_o$ für den Temperaturbereich, in dem die Linienverschmälerung an $^7Li$ auftritt. In diesem Fall erwartet man eine temperaturabhängige Leerstellenkonzentration, die proportional zu $\sqrt{c_o}$ ansteigt.

3) Bei einem hohen Fehlordnungsgrad des Lithiumiodids kann die Kationenleerstellenkonzentration durch das Schottky-Fehlordnungsgleichgewicht bestimmt werden. Dann gilt: $[V'_{Li}]=\sqrt{K_S}$. In Verbindung mit Gl. (5.11) folgt hieraus für die Konzentration der $Cu^+$-Ionen im Zwischengitter:

$$[Cu^{\cdot}_i] = \frac{K_F\ c_o}{\sqrt{K_S} + K_F} \qquad (5.15)$$

Gl. (5.15) zeigt, daß eine hohe Eigenfehlordnung des Lithiumiodids die Konzentration von $Cu^+$ im Zwischengitter zurückdrängt.

Die Entscheidung, welcher der Grenzfälle bei der CuI-Dotierung für den Temperaturbereich der Linienverschmälerung auftritt, wird anhand eines Vergleiches der Konzentration der Kationen-

leerstellen getroffen. Nach Gl. (5.10) kann $[V'_{Li}]$ für die CuI dotierten Proben unabhängig von den unter 1), 2) oder 3) aufgeführten Einschränkungen direkt aus den Sprungfrequenzen $\nu_{Li}$ abgeleitet werden. Dabei wurden jeweils die Resultate für eine CuI-Dotierung mit denen mehrerer $CdI_2$-Dotierungen verglichen, um Verfälschungen durch eine willkürliche Auswahl der Messungen auszuschließen. Dieses Verfahren führt zu den hohen Fehlergrenzen der in Tab. 5.6 aufgeführten Werte für $[V'_{Li}]$. Die derart aus den Experimenten erhaltenen Werte für $[V'_{Li}]$ werden mit nach Gl. (5.12) berechneten verglichen.

Grundlage hierzu bilden die Resultate für die $CdI_2$ dotierten Proben. Bei der Temperatur, bei der der Fremdfehlordnungsbereich in den Eigenfehlordnungsbereich übergeht, gilt:

$$[V'_{Li}] = \sqrt{K_S} = c_o \qquad (5.16)$$

Experimentell wird allerdings kein scharfer Übergang beobachtet, siehe Abb. 5.19. Die Temperatur, für die Gl. (5.16) erfüllt ist, kann daher aus der Auftragung der Sprungfrequenzen für die einzelnen $CdI_2$-Dotierungen nur extrapoliert werden. Hierfür wurden sowohl die Ergebnisse der $T_1$- als auch die der $\Delta B$-Messungen herangezogen. Die derart erhaltenen Werte für $[V'_{Li}]$ sind ebenfalls in Tab. 5.6 aufgeführt.

Tab. 5.6

| | 40°C | 60°C | 80°C |
|---|---|---|---|
| $[V'_{Li}]$ aus $2\cdot10^{-4}$ CuI nach Gl. (5.10) | $1{,}06\pm0{,}12 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}3\pm0{,}2 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}5\pm0{,}3 \cdot 10^{-5}$ |
| $[V'_{Li}]$ aus $1\cdot10^{-3}$ CuI nach Gl. (5.10) | $2{,}4\pm1{,}9 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}9\pm2{,}1 \cdot 10^{-5}$ | $3{,}4\pm2{,}3 \cdot 10^{-5}$ |
| $[V'_{Li}]$ aus $\sqrt{K_S}$ | $\approx 3\cdot10^{-10}$ | $\approx 1{,}5\cdot10^{-9}$ | $\approx 7\cdot10^{-9}$ |

Aufgrund der Extrapolation und des Vergleichs der Ergebnisse verschiedener Meßmethoden muß damit gerechnet werden, daß nur die Größenordnung der aus $\sqrt{K_S}$ abgeschätzten Werte für $[V'_{Li}]$ gesichert ist. Trotz dieser Unsicherheit zeigt der Vergleich der in Tab. 5.6 aufgeführten Werte deutlich, daß die in den CuI dotierten Proben vorliegende Konzentration der Kationenleerstellen die sich aus der Eigenfehlordnung ergebende um mehrere Größenordnungen übersteigt. Damit ergibt sich für den Temperaturbereich der Linienverschmälerung von $^7Li$ der zuvor erläuterte Grenzfall 2: die Konzentration $[V'_{Li}]$ wird vornehmlich durch die CuI-Dotierung hervorgerufen. Eine excellente Bestätigung der Entscheidung für Fall 2 erhält man aus der Abhängigkeit von $[V'_{Li}]$, in dessen Bestimmung keine beschränkende Annahme eingeht, von der Dotierungskonzentration. Die geforderte Proportionalität $[V'_{Li}] \sim \sqrt{c_o}$ wird von den in Tab. 5.6 aufgeführten Mittelwerten besser als ±5 % erfüllt.
Die Temperaturabhängigkeit der aus dem Ansatz $[V'_{Li}]=[Cu_i^\cdot]$ erhaltenen Werte für $[Cu_i^\cdot]$ ist in Abb. 5.21 für die beiden CuI dotierten Proben in der Form $[Cu_i^\cdot]/c_o$ gegen T dargestellt. Diese Art der Darstellung erlaubt eine weitere Überprüfung der Konsistenz der Daten. Aus Gl. (5.14) folgt:

$$[Cu_i^\cdot]/c_o = \sqrt{K_F\, c_o^{-1}} \quad \text{für } [Cu_i^\cdot] \ll c_o \ .$$

Der Anteil der ins Zwischengitter eingebauten $Cu^+$-Ionen sollte demnach mit steigender Dotierungskonzentration sinken. Trotz der hohen Fehlergrenzen ist dieser Trend aus Abb. 5.21 deutlich zu erkennen.

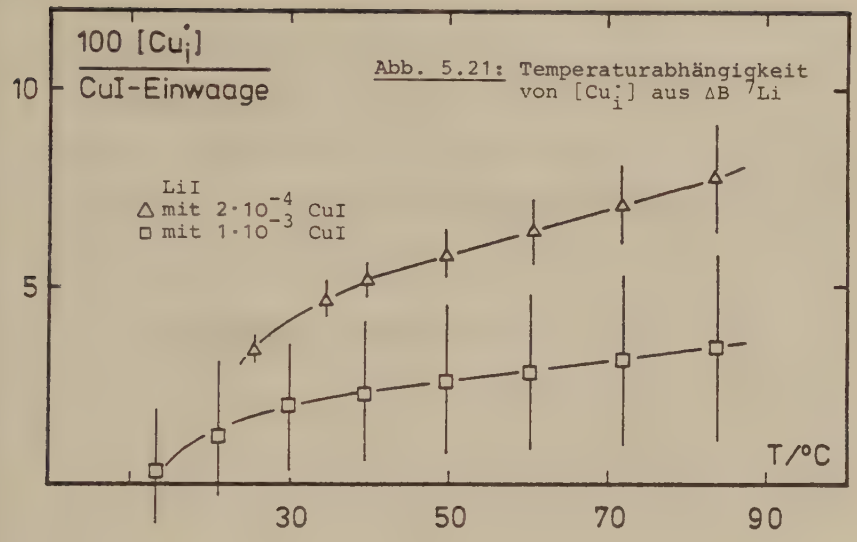



Abb. 5.21: Temperaturabhängigkeit von [Cu$_i^\cdot$] aus $\Delta B$ $^7$Li

Abb. 5.21 zeigt weiterhin, daß für tiefe Temperaturen in der hoch dotierten Probe auch negative Werte für [Cu$_i^\cdot$] aus dem Vergleich der Sprungfrequenzen folgen können. Dies deutet erneut darauf hin, daß bei tiefen Temperaturen und hohen Dotierungskonzentrationen Assoziations- und/oder Löslichkeitseffekte in den untersuchten Proben auftreten. Hiermit beschäftigt sich der nächste Abschnitt.

5.1.4.2 Assoziation und beschränkte Löslichkeit

Abschließend zur Behandlung der Ergebnisse der Linienverschmälerung soll noch einmal auf die aus diesen Messungen bestimmte temperaturabhängige Aktivierungsenergie des $Li^+$-Platzwechsels bei tiefen Temperaturen sowie in den hoch dotierten Proben eingegangen werden.

Für ein Assoziationsgleichgewicht zwischen Kationenleerstelle und zweiwertigem Zusatz nach

$$Cd^{\cdot}_{Li} + V'_{Li} \rightleftharpoons (Cd^{\cdot}_{Li}\ V'_{Li})^{x}$$

läßt sich die Gleichgewichtskonstante als

$$K_a = \frac{[(Cd^{\cdot}_{Li}\ V'_{Li})^{x}]}{[Cd^{\cdot}_{Li}][V'_{Li}]} = z_a \exp(\Delta G_a/kT)$$

schreiben, vgl. 2.1. Für $\Delta S_a = 0$ erhält man:

$$K_a = z_a \exp(\Delta H_a)kT)$$

Aus den Gln. (2.6) und(5.7) ergibt sich damit für einen Temperaturbereich, in dem der Platzwechsel der $Li^+$-Teilchen durch Assoziatbildung beeinflußt wird

$$\nu_{Li} = \sqrt{c_o/z_a}\ \exp-[(\Delta H_m + \tfrac{1}{2}\ \Delta H_a)/kT] \qquad (5.17)$$

falls durch die Kernresonanz nur die Bewegung über nicht-assoziierte Leerstellen erfolgt wird.

Eine Auftragung $lg\nu_{Li}$ gegen 1/T sollte für diesen Bereich demnach eine konstante Steigung ergeben. Dies wird nicht beobachtet, vielmehr ist die aus den entsprechenden Auftragungen be-

stimmte Aktivierungsenergie konzentrations- und temperaturabhängig, siehe Abbn. 5.19 und 5.20.
Schätzt man dennoch nach Gl. (5.17) Werte für $\Delta H_a$ ab, so erhält man als scheinbare Assoziationsenthalpie für die verschiedenen $CdI_2$-Dotierungen Werte zwischen 0,3 und 1,4 eV. Typischerweise wird für $\Delta H_a$ in den Alkalihalogeniden für den Zusatz zweiwertiger Fremdkationen ein Wert zwischen 0,3 und 0,6 eV bestimmt (Fuller, 1972), so daß der beobachtete Effekt nicht nur auf Assoziationserscheinungen zurückzuführen ist, sondern auch Löslichkeitseffekte in Betracht gezogen werden müssen.

Insgesamt sind die Möglichkeiten, aus Kernresonanzmessungen zweifelsfreie quantitative Aussagen über Assoziationserscheinungen zu erhalten, recht gering. Während in Leitfähigkeitsmessungen das Auftreten von Assoziation eindeutig nachgewiesen werden kann, da hier die assoziierten Leerstellen nicht zum Ladungstransport beitragen, ist die Situation bei Kernresonanzmessungen nicht so einfach. Einerseits sollte beispielsweise eine Linienverschmälerung bei höherer Temperatur eintreten, als es für die zugesetzte Dotierungskonzentration zu erwarten wäre, weil für die Bewegung der Kernspins weniger Leerstellen zur Verfügung stehen. Andererseits führt eine an ein Fremdteilchen assoziierte Leerstelle Sprünge in der nahen Umgebung des Fremdteilchens aus, die für den Materietransport wirkungslos sind, aber Fluktuationen der Dipol-Wechselwirkung an den umgebenden Kernen erzeugen. Diese Fluktuationen führen zu einer verfrühten Verschmälerung der Breite des Absorptionssignals.

Im Extremfall strenger Assoziation ist die Bindung der Leerstelle an das Fremdteilchen so stark, daß die Leerstelle nur Platzwechsel mit den 11 nächsten Nachbarn des Fremdteilchens (in NaCl-Strukturen) ausführen kann. Die Bewegung der Gitterbausteine wird für diesen Fall von der Bewegung des Fremdteilchens abhängig, da dieses näherungsweise alle Leerstellen an sich bindet. Die Platzwechselfrequenz der nächsten Nachbarn beträgt dann 1/11 der Leerstellensprungfrequenz. Sie ist somit zu hoch, um zum Schwankungsspektrum der Dipol-Wechselwirkung beitragen zu können, siehe 2.3.3, und beeinflußt daher die Breite der Linie nicht.

Auch bei einer hohen Dotierungskonzentration von CuI wird eine temperaturabhängige Aktivierungsenergie für $\nu_{Li}$ aus den $^7$Li-Linienbreitenmessungen bestimmt, siehe Abb. 5.20. Für LiI mit CuI lassen sich zwei Assoziationsgleichgewichte formulieren:

$$Cu_{Li}^{x} + V_{Li}' \rightleftharpoons (Cu_{Li}^{x}\ V_{Li}')' \qquad (5.18)$$

und

$$Cu_{i}^{\cdot} + V_{Li}' \rightleftharpoons (Cu_{i}^{\cdot}\ V_{Li}')^{x} \qquad (5.19)$$

Nimmt man vereinfachend an, daß die Assoziation auf rein elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Überschußladungen beruht, so läßt sich die Assoziationsenergie nach einem Punktladungsmodell abschätzen. Es gilt:

$$E_{ass.} \sim \frac{e_1 e_2}{d_{12}} \quad .$$

Nach dieser Beziehung ist von den beiden möglichen Assoziationsgleichgewichten das durch Gl. (5.18) beschriebene das weniger

wahrscheinliche:

- bezogen auf das Wirtsgitter beträgt die relative Überschußladung eines Kupferions auf einer Zwischengitterposition +1. Für ein regulär eingebautes $Cu^+$-Ion erwartet man aufgrund der im Vergleich zum $Li^+$-Ion geringeren Ladungsdichte ($r_{Cu^+} \approx 1{,}3\ r_{Li^+}$) jedoch eine leicht negative Überschußladung (bezogen auf das Gitter). Danach wäre die Bindungskraft im Assoziat $(Cu^x_{Li}\ V'_{Li})'$ noch geringer als diejenige für den hypothetischen Komplex $(Li^x_{Li}\ V'_{Li})'$, der nicht als Assoziat gilt,
- für eine Assoziation nach Gl. (5.18) gilt: $d_{12}=a_o/\sqrt{2}$; für (5.19) bestimmt man mit $d_{12}=\sqrt{3}\ a_o/4$ einen um 40 % niedrigeren Wert.

Im Gegensatz zu obiger Argumentation steht, daß bei einer Assoziation nach Gl. (5.19) eine stärkere Verzerrung des Wirtsgitters erfolgt als nach Gl. (5.18). Hierbei muß zusätzlich zwischen dem erhöhten Energieaufwand für die Gitterverzerrung und der Vorliebe des $Cu^+$-Ions zur Ausbildung tetraedrisch koordinierter Bindungen abgewägt werden.
Die geringen Möglichkeiten, die einzelnen Effekte quantitativ miteinander zu vergleichen, lassen eine klare Entscheidung für eine der beiden oben angegebenen Formen der Assoziation nicht zu.

Wegen der zuvor beschriebenen Unbestimmtheiten bei der Bestimmung von Assoziationserscheinungen durch Kernresonanzmessungen erfolgt eine weitergehende, quantitative Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Leerstellenkonzentration bei tiefen Tem-

peraturen nicht. Mit Sicherheit kann aus den vorliegenden Daten jedoch auf das Auftreten sowohl von Assoziations- als auch von Löslichkeitseffekten in den aufgeführten Fällen geschlossen werden.

5.1.4.3 Vergleich mit bereits vorliegenden Meßergebnissen

Die Sprungfrequenz der $Li^+$-Teilchen ist mit der der Leerstellen nach

$$\nu_{Li} = [V'_{Li}]\ \nu_V \qquad (5.20)$$

verknüpft. Daten für $\nu_{Li}$ und $[V'_{Li}]$ können aus den Messungen der $^7$Li-Linienverschmälerung abgeleitet werden. Anhand dieser experimentellen Werte läßt sich mit Beziehung (5.20) die Temperatur abschätzen, bei der die Sprungfrequenz der Leerstellen den Wert der Larmorfrequenz der Kernresonanzexperimente erreicht. Diese beträgt für die Messungen an $^{127}$I $7{,}9\cdot10^7$ rad $s^{-1}$.

Legt man hierzu diejenigen Messungen an LiI mit $CdI_2$ zugrunde, bei denen Assoziationserscheinungen experimentell nicht nachgewiesen werden können, so erhält man unabhängig von der Dotierungskonzentration einen Wert von $1\pm6^{\circ}$C. Das Linienbreitenmaximum der $^{127}$I-Resonanz, das sowohl in $CdI_2$- als auch in CuI dotiertem LiI etwa bei Raumtemperatur auftritt, entsteht demnach infolge der Diffusion der Kationenleerstellen, die hieraus bestimmte Sprungfrequenz ist die Leerstellensprungfrequenz.

Damit erklärt sich auch die Übereinstimmung der Aktivierungsenergien der aus der $^7$Li-Linienverschmälerung bestimmten Sprungfrequenzen $\nu_{Li}$ und der aus den Tieftemperaturmaxima ermittelten Sprungfrequenzen $\nu_f$ in den $CdI_2$-dotierten Proben: der durch die verschiedenen Messungen beobachtete Platzwechselprozeß ist in beiden Fällen der Platzwechsel eines $Li^+$-Teilchens mit einer Leerstelle, die Aktivierungsenergie ent-

spricht der Schwellenenthalpie für den Sprung.

Prüft man anhand von Gl. (5.20) das Verhältnis der Absolutwerte der Sprungfrequenzen $\nu_{Li}$ und $\nu_V$, so ist die Übereinstimmung nicht so gut: für die Linienbreitenmessungen an $^7Li$ und $^{127}I$ ergibt sich eine Abweichung vom theoretischen Wert um den Faktor 4 (für T=65°C und LiI + $5 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$). Der Vergleich der Resultate aus $T_1$ $^7Li$ und $\Delta B$ $^{127}I$ ergibt eine Abweichung um den Faktor 2,5 (T=150°C, LiI + $2 \cdot 10^{-4}$ $CdI_2$). Die Differenzen deuten noch einmal auf die bereits erwähnte Ungenauigkeit insbesondere der Tieftemperaturmessungen an $^{127}I$ sowie auf Assoziations- und/oder Löslichkeitseffekte bei tiefen Temperaturen hin.

In der folgenden Tabelle werden die eigenen experimentellen Werte für $\Delta H_m$ bereits in der Literatur vorliegenden Daten gegenübergestellt.

| $\Delta H_m$/eV | Meßmethode | Autor |
|---|---|---|
| 0,36 | Leitfähigkeit | Ginnings (1930) |
| 0,38 | Leitfähigkeit | Haven (1950) |
| 0,43 | Leitfähigkeit | Jackson (1969) |
| 0,47 | Leitfähigkeit | Schlaikjer (1971) |
| 0,44 | Leitfähigkeit | Eichinger (1977) |
| 0,43 | Leitfähigkeit | Poulsen (1981) |
| 0,36 | Kernresonanz | diese Arbeit |

Die durch die Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Daten diffe-

rieren um mehr als 20 %. Diese ungewöhnlich große Streuung der Resultate dürfte aus den präparativen Schwierigkeiten bei der Herstellung der reinen Substanz herrühren.

Die in chronologischer Reihenfolge aufgeführten Angaben für $\Delta H_m$ zeigen bis 1971 einen leichten Trend zu höheren Werten und sinken danach erneut. Während Jackson (1969) noch annahm, daß Verunreinigungen der Substanz mit Oxid- und Hydroxidkomplexen zu niedrigeren Werten der Schwellenenergie führen sollten, läßt sich aus späteren Messungen (Poulsen, 1981; Hartwig, 1981) das Gegenteil ableiten: derartig verunreinigte Proben zeigen vielmehr deutlich höhere Werte für $\Delta H_m$. Zudem konnte Reininghaus (1980) am Beispiel des Lithiumbromids nachweisen, daß die frühen Leitfähigkeitsarbeiten von Haven (1950) an den Lithiumhalogeniden heute noch als die zuverlässigsten anzusehen sind. Zieht man die Arbeiten von Haven und Ginnings (1930) als Vergleich heran, so ist die Übereinstimmung zwischen Kernresonanz- und Leitfähigkeitsresultaten gut.

Die aus den $^7Li$ $T_1$-Messungen bestimmten Sprungfrequenzen zeigen in den dotierten Proben beider Zusätze den Übergang zwischen Fremd- und Eigenfehlordnungsbereich, in der reinen Probe wird nur der Platzwechsel der $Li^+$-Teilchen im Eigenfehlordnungsbereich beobachtet. Für die Sprungfrequenz $\nu_{Li}$ gilt im Eigenfehlordnungsbereich:

$$\nu_{Li} = \nu_o' \exp-[(\Delta H_m + \tfrac{1}{2} \Delta H_S)/kT]$$

Aus der Aktivierungsenergie $E_a$ = 1,00±0,07 eV in diesem Bereich und mit $\Delta H_m$ = 0,36±0,03 eV aus den Linienbreitenmessun-

gen erhält man die Enthalpie zur Erzeugung eines Schottky-Fehlerpaares $\Delta H_S$ = 1,28±0,1 eV.
In der folgenden Tabelle wird dieser Wert mit der Literatur entnommenen Daten aus Leitfähigkeitsmessungen verglichen.

| $\Delta H_S$/eV | Autor | Methode |
|---|---|---|
| 1,12 | Ginnings (1930) | Leitfähigkeit |
| 1,38 | Haven (1950) | Leitfähigkeit |
| 1,06 | Jackson (1969) | Leitfähigkeit |
| 0,76 [o] | Poulsen (1981) | Leitfähigkeit |
| 1,28 | diese Arbeit | Kernresonanz |

Erneut ist die Übereinstimmung zwischen Kernresonanz- und Leitfähigkeitsresultaten für die Arbeiten von Ginnings und Haven besser.

5.1.4.4 Temperaturabhängigkeit der $Cu_i^{\cdot}$-Konzentration

Über die Temperaturabhängigkeit der $Cu^+$ Konzentration im Zwischengitter, die man für die beiden CuI dotierten Proben aus der Linienverschmälerung für den Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und etwa 100°C erhält, wurde bereits berichtet (5.1.4.1). Die dort erläuterten Resultate werden von den Ergebnissen der Linienbreitenmessungen an $^{127}I$ bestätigt. Sowohl in den $CdI_2$- als auch in den CuI-dotierten Proben treten bei etwa 20°C Maxi-

---

[o] berechnet aus den Angaben $\Delta H_m$ = 0,43 eV und $E_a$ = 0,81 eV im Eigenfehlordnungsbereich

ma in $\Delta B$ $^{127}I$ infolge der Leerstellenbewegung auf, siehe 5.1.4.3. Bezogen auf die Einwaagekonzentrationen sind die Maxima für die CuI-Dotierung wesentlich kleiner als beim Zusatz von $CdI_2$:

Tab. 5.7

| Dotierung | $\Delta(\Delta B)^*$/G |
|---|---|
| $5 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$ | 1,3 |
| $2 \cdot 10^{-4}$ CuI | ≈0,25 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ CuI | 1,95 |

Da $\Delta(\Delta B)^*$ proportional zur Leerstellenkonzentration $[V'_{Li}]$ bei $T=T^*$ ist, kann aus dem Vergleich der in Tab. 5.7 aufgeführten Werte mit Hilfe der in 5.1.4.1 erläuterten Beziehungen zwischen $[V'_{Li}]$ und $[Cu^{\cdot}_i]$ die Konzentration der $Cu^+$-Ionen im Zwischengitter auch aus den Messungen von $\Delta B$ $^{127}I$ bestimmt werden. Allerdings muß infolge der niedrigen Maximumstemperatur (≈20°C) mit Assoziations- und Löslichkeitseffekten gerechnet werden. Zudem ist die Bestimmung von $\Delta(\Delta B)^*$ für die Iodresonanz mit einer hohen Fehlergrenze behaftet, siehe 5.1.3.2. Aus einer Abschätzung mit Hilfe der in Tab. 5.7 aufgeführten Daten erhält man $1 \leq 100[Cu^{\cdot}_i]/c_o \leq 7$ (T=20°C) für die beiden CuI Dotierungen. Dies stimmt zumindest qualitativ gut mit den Werten aus der Linienverschmälerung von $^7Li$ überein, siehe Abb. 5.21.

Die Auswertung der $T_1$ Messungen an $^7Li$ zeigte für beide Dotierungszusätze den Übergang zwischen Fremd- und Eigenfehlordnungsbereich, siehe die Abbn. 5.10 und 5.12. Das Auftreten eines Fremdfehlordnungsbereiches für die Messungen an den CuI dotierten Proben erlaubt, auch aus den $T_1$ Messungen die Konzen-

tration von $Cu_i^{\cdot}$ zu bestimmen. Anders als beim Vergleich der Linienverschmälerungen ergeben sich für die $T_1$ Messungen für gleiche Zusätze von CuI oder $CdI_2$ annähernd gleiche Werte für die Sprungfrequenz $\nu_{Li}$, siehe Abbn. 5.10 und 5.12.
Daraus kann direkt geschlossen werden, daß für die CuI dotierten Proben für den Temperaturbereich, in dem die $T_1$ Messungen den Fremdfehlordnungsbereich wiedergeben, $[V'_{Li}] \approx [Cu_i^{\cdot}]$ erfüllt ist. Damit und mit Gl. (5.10) kann die Konzentration der $Cu^+$-Ionen im Zwischengitter bestimmt werden. Die derart erhaltenen Werte sind in der Form $[Cu_i^{\cdot}]/c_o$ gegen T in Abb. 5.22 aufgetragen.

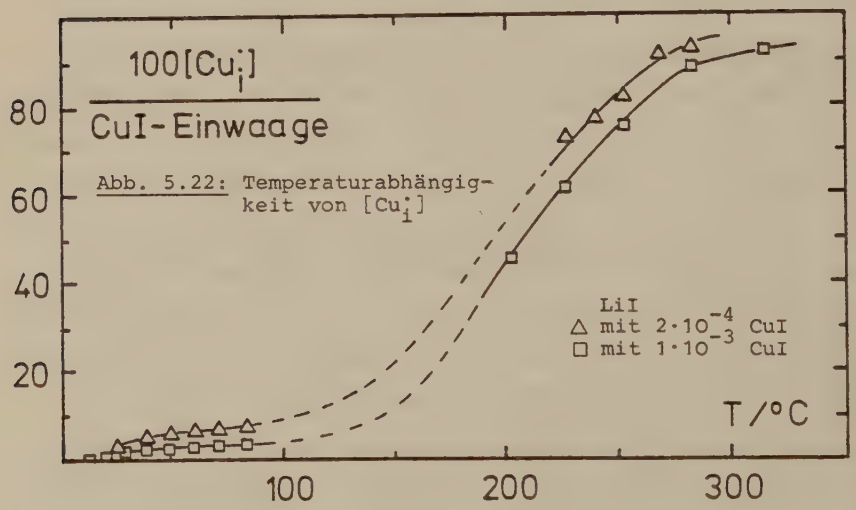



Abb. 5.22: Temperaturabhängigkeit von $[Cu_i^{\cdot}]$

Mit eingezeichnet wurden die aus der Linienverschmälerung für den Tieftemperaturbereich gewonnenen Daten.
Die Abb. 5.22 zeigt, daß bis 100°C nur 3-8 % der $Cu^+$-Ionen ins

Zwischengitter eingebaut werden, während bei einer Temperatur von 300°C der Einbau nahezu vollständig erfolgt. Konsistent mit der Annahme $[V'_{Li}] \approx [Cu^{\cdot}_i]$ ist der auch für den Hochtemperaturbereich beobachtete geringere Anteil $[Cu^{\cdot}_i]/c_o$ in der höher dotierten Probe. Aus der Extrapolation der Meßdaten folgt, daß die stärkste Änderung der Zwischengitterkonzentration zwischen 150 und 250°C stattfindet.

Der Übergang vom Fremd- in den Eigenfehlordnungsbereich geschieht in den CuI dotierten Proben bei Temperaturen um 300°C, siehe Abb. 5.12:
$2 \cdot 10^{-4}$ CuI: ca. 300°C, $1 \cdot 10^{-3}$ CuI: ca. 350°C.
Im Übergangsbereich erreicht $[V'_{Li}]$ aus der Eigenfehlordnung von LiI vergleichbare Werte wie die durch den Zusatz von CuI hervorgerufene Kationenleerstellenkonzentration. Es muß demnach damit gerechnet werden, daß infolge der Verknüpfung von Schottky- und Frenkelfenlordnung die Konzentration $[Cu^{\cdot}_i]$ bei Temperaturen oberhalb 300°C abnimmt:

$$[Cu^{\cdot}_i] = \frac{K_F \, c_o}{\sqrt{K_S} + K_F} \quad .$$

Zur quantitativen Bestimmung einer eventuellen Verminderung von $[Cu^{\cdot}_i]$ bei hohen Temperaturen werden demnach die exakten Werte der Fehlordnungskonstanten $K_S$ und $K_F$ bei diesen Temperaturen benötigt. Zudem ergibt sich aus den Meßergebnissen kein deutlicher Hinweis auf eine Abnahme von $[Cu^{\cdot}_i]$. Daher wird nicht versucht, die mögliche Herabsetzung von $[Cu^{\cdot}_i]$ bei hohen Temperaturen quantitativ zu bestimmen.

Im folgenden soll kurz noch einmal auf die Konsistenz der Meßergebnisse mit den daraus gezogenen Schlußfolgerungen über den Einbau der $Cu^+$-Ionen ins Zwischengitter eingegangen werden.
Die Bestimmung der Konzentrationen $[Cu_i^\cdot]$ für den Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 300°C erfolgte aus dem Vergleich der Sprungfrequenzen $\nu_{Li}$ in Proben mit $CdI_2$ oder CuI Zusatz. Die hierzu herangezogenen Werte entstammten stets Bereichen, in denen $\nu_{Li}$ durch den jeweiligen Zusatz beeinflußt wird. Damit sollten sich aus den Messungen an CuI oder $CdI_2$ dotierten Proben unterschiedliche Werte für die Aktivierungsenergien von $\nu_{Li}$ ergeben.
Bei einem Zusatz von $CdI_2$ ist die Kationenleerstellenkonzentration im Fremdfehlordnungsbereich konstant, so daß gilt: $E_a=\Delta H_m$.
Im Falle der CuI-Dotierung erwartet man eine temperaturabhängige Konzentration $[V'_{Li}]$, die Aktivierungsenergie sollte hier zusätzlich noch die scheinbare Temperaturabhängigkeit $Q_f$ der Fehlerkonzentration enthalten.
Die folgende Tabelle 5.8 gibt noch einmal eine Übersicht über die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien von $\nu_{Li}$.

Tab. 5.8

| | Aktivierungsenergie $E_a$ (in eV) aus | | |
|---|---|---|---|
| | $\Delta B$ $^7Li$ | $\Delta B$ $^{127}I$ | Tieftemperaturflanke $T_1$ $^7Li$ |
| Dotierung | (-20 bis +120°C) | | (200 bis 350°C) |
| $2{,}0\cdot10^{-4}$ CuI | 0,38 | | 0,48 |
| $1{,}0\cdot10^{-3}$ CuI | | 0,41 | 0,47 |
| $1{,}0\cdot10^{-5}$ $CdI_2$ | 0,36 | | |
| $5{,}0\cdot10^{-5}$ $CdI_2$ | 0,32 | | |
| $2{,}0\cdot10^{-4}$ $CdI_2$ | | 0,35 | etwa 0,3-0,33 |
| $8{,}8\cdot10^{-4}$ $CdI_2$ | | 0,35 | |
| $\Delta E_a$ | 0,02-0,06 | 0,06 | 0,14-0,18 |

Tab. 5.8 zeigt, daß für Proben mit CuI Zusatz in allen Fällen höhere Werte der Aktivierungsenergie bestimmt werden als in $CdI_2$ dotierten Proben. Allerdings heben sich die Differenzen $\Delta E_a$ der Aktivierungsenergien nicht deutlich von der jeweiligen Fehlergrenze in $\Delta E_a$ ab:

- die Fehlergrenze von $E_a$ aus der Linienverschmälerung an $^7Li$ beträgt typisch 0,03 eV, so daß hier für den Fehler von $\Delta E_a$ ±0,06 eV folgt,
- aus den $T_1$ Messungen erhält man nur den Übergang zwischen Fremd- und Eigenfehlordnungsbereich, der Verlauf von $\lg\nu$ gegen 1/T ist gekrümmt. Daher muß hier für die Bestimmung von $E_a$ mit einem noch größeren Fehler gerechnet werden.

Infolge der hohen Fehlergrenzen von $\Delta E_a$ besitzen die nachstehen-

den Betrachtungen weitgehend nur qualitativen Charakter und werden daher nur kurz skizziert.

Für Temperaturen bis 100°C wurde angenommen, daß folgendes Verhältnis erfüllt ist: $c_o >> [Cu_i^\cdot] \approx [V'_{Li}] >> \sqrt{K_S}$. Mit Gl. (5.14) erwartet man daraus für die Differenz der Aktivierungsenergien von $\nu_{Li}$: $\Delta E_a \approx 1/2\ Q_f$. Damit ergibt sich aus den in Tab. 5.8 aufgeführten Werten $Q_f \approx 0{,}04\text{-}0{,}12$ eV. Dies stimmt zumindest qualitativ recht gut mit der scheinbaren Aktivierungsenergie für die Fehlerkonzentration überein, die man aus der in Abb. 5.21 dargestellten Temperaturabhängigkeit von $[Cu_i^\cdot]$ errechnet, $Q_f = 0{,}08$ eV.

Die Differenz der Aktivierungsenergien aus den $T_1$ Messungen ist deutlich größer als die aus den Linienverschmälerungen, siehe Tab. 5.8. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß bei hohen Temperaturen $[Cu_i^\cdot] << c_o$ nicht mehr erfüllt ist. Für $[Cu_i^\cdot] = [V'_{Li}]$ und $[Cu_i^\cdot]/c_o \approx 1$ erhält man mit Hilfe von Gl. (5.11) $\Delta E_a \approx Q_f$ für Temperaturen, bei denen die Eigenfehlordnung noch nicht zur Verminderung von $[Cu_i^\cdot]$ führt. Damit läßt sich auch die Beobachtung $\Delta E_a(T_1) > \Delta E_a(\Delta B)$ aus der Temperaturabhängigkeit der Fehlerkonzentration erklären.

### 5.1.4.5 Zwischengitterdiffusion der $Cu^+$-Ionen

Aus den vorstehend diskutierten Messungen wurde stets aus dem Auftreten von Kationenleerstellen in LiI mit CuI auf den Einbau des $Cu^+$-Ions ins Zwischengitter geschlossen. Die Messungen der Linienbreite von $^{127}I$ bieten die Möglichkeit, den Platzwechsel von $Cu_i^\cdot$ direkt zu beobachten.

Die Linienbreite von $^{127}I$ zeigt in den CuI dotierten LiI Proben zwei Maxima bei 24 sowie 230°C. Aufgrund der hohen Quadrupolempfindlichkeit des Iodkerns entstehen diese Maxima durch die Bewegung von Gitterfehlern. Dasjenige bei tiefer Temperatur wurde bereits auf den Platzwechsel der Kationenleerstellen zurückgeführt, siehe 5.1.4.3. Dann zeigt das Maximum bei 230°C die Bewegung der $Cu^+$-Ionen. Mehrere Gründe sprechen dafür, daß dieses Maximum durch den Platzwechsel der $Cu^+$-Ionen im Zwischengitter entsteht:

1. die Höhe des Maximums ist proportional zur Konzentration $[Cu_i^\cdot]$ bei der Temperatur des Maximums.

   Während für das Verhältnis der Einwaagekonzentrationen gilt: $1 \cdot 10^{-3}$ CuI (I)/$2 \cdot 10^{-4}$ CuI (II) = 5, beträgt das Verhältnis der Linienbreiten bei der Temperatur des Maximums

   $$\frac{\Delta(\Delta B)^* \text{ (I)}}{\Delta(\Delta B)^* \text{ (II)}} = 3{,}8 \qquad \text{(siehe Tab. 5.4)} \quad .$$

   Das aus den $T_1$ Messungen an $^7Li$ für diese Temperatur bestimmte Verhältnis der Konzentrationen von $Cu^+$-Ionen auf Zwischengitterpositionen ergibt sich zu

   $$\frac{[Cu_i^\cdot]^*(I)}{[Cu_i^\cdot]^*(II)} = 4{,}2 \qquad \text{(siehe Abb. 5.22)} \quad .$$

   Dieser Wert stimmt mit dem Verhältnis der maximalen Linienbreiten deutlich besser überein als das Verhältnis der Dotierungskonzentrationen.

   Gegen die Möglichkeit, daß das Linienbreitenmaximum in $\Delta B$ $^{127}I$ durch den Platzwechsel von regulär eingebauten $Cu^+$-

Ionen hervorgerufen wird, spricht das Verhältnis der Konzentrationen $[Cu^x_{Li}]$ bei $T=T^*$:

$$\frac{[Cu^x_{Li}]^* \text{ (I)}}{[Cu^x_{Li}]^* \text{ (II)}} = 7{,}3 \quad .$$

Dieser Wert weicht von dem experimentellen Verhältnis der maximalen Linienbreiten fast um den Faktor 2 ab.

Auch der Platzwechsel des Gitterfehlers $Cu^x_{Li}$ sollte zu einem Maximum der Linienbreite von $^{127}I$ führen. Experimentell gibt es jedoch keinen Hinweis auf ein weiteres Maximum in den CuI-dotierten LiI Proben, siehe Abbn. 5.15 und 5.17. Dies kann durch die Temperaturabhängigkeit von $[Cu^x_{Li}]$ erklärt werden:
In den Alkalihalogeniden sind die Sprungfrequenzen regulär eingebauter Fremdkationen in der Regel deutlich geringer als die der Wirtskationen. Dies zeigen auch die Messungen für LiI mit $CdI_2$, wo der Anstieg der Linienbreite von $^{127}I$ aufgrund der Diffusion der $Cd^{2+}$-Teilchen erst knapp unterhalb des Schmelzpunktes der Substanz einsetzt (vergleiche Abb. 5.13), so daß geschätzt werden kann: $\nu_{Li} \geq 10\nu_{Cd}$ für $T \approx T_m$.
Ein Quadrupolmaximum infolge der Diffusion von $Cu^x_{Li}$ wäre demnach erst bei hohen Temperaturen (>300°C) zu erwarten. Bei diesen Temperaturen jedoch ist die Konzentration $[Cu^x_{Li}]$ so gering, siehe Abb. 5.22, daß das Auftreten eines Maximums infolge des Platzwechsels von $Cu^x_{Li}$ nicht erwartet wird.

2. Bei einer Diffusion des Kupfers im Zwischengitter sollte $\nu_{Cu}$ unabhängig von der Dotierungskonzentration sein. Dies wird experimentell annähernd beobachtet: während sich die Dotierungskonzentrationen der Proben I und II um den Faktor 5 unterscheiden, beträgt die Differenz der Sprungfrequenzen $\nu_{Cu}$ maximal 30 %. Das Auftreten dieser Differenzen sowie der verschiedenen Aktivierungsenergien für $\nu_{Cu}$ (siehe Tab. 5.5) kann auf die Temperaturabhängigkeit von $[Cu_i^{\cdot}]$ im experimentell überstrichenen Temperaturbereich zurückgeführt werden.

Die theoretische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite eines Quadrupolmaximums, das durch die Diffusion eines Gitterfehlers hervorgerufen wird, geht davon aus, daß ein einfacher Platzwechselprozeß mit nicht temperaturabhängiger Aktivierungsenergie und eine konstante Fehlerkonzentration vorliegen. Für diesen Fall erhält man einen einheitlich linearen Verlauf der Auftragung $\lg\nu_f$ gegen 1/T. Die beobachtete Krümmung der aus $\Delta B$ $^{127}I$ ermittelten experimentellen Werte ergibt sich, wenn man die Temperaturabhängigkeit von $[Cu_i^{\cdot}]$, die aus den Messungen an $^{7}Li$ abgeleitet werden kann, nach

$$[Cu_i^{\cdot}] = c_o \exp-(Q_f/kT) \qquad (5.21)$$

berücksichtigt. Mit

$$\nu_{Cu} = [Cu_i^{\cdot}]\ \nu_{o'} \exp-(\Delta H_m^{Cu}/kT) \qquad (5.22)$$

ergeben sich dann die Beziehungen für die Aktivierungsenergien, die man aus der Hoch- oder Tieftemperaturflanke des

Maximums bestimmt, aus der Betrachtung der Grenzfälle hoher und tiefer Temperaturen:

- hohe Temperaturen

$$\nu_{Cu} >> \omega_o \qquad \Delta B \sim [Cu_i^{\cdot}] \nu_{Cu}^{-1} \qquad E_a = -(\Delta H_m^{Cu} - Q_f)$$

- tiefe Temperaturen

$$\omega_{Cu} << \omega_o \qquad \Delta B \sim [Cu_i^{\cdot}] \nu_{Cu} \qquad E_a = -(\Delta H_m^{Cu} + Q_f)$$

Damit lassen sich aus den verschiedenen Aktivierungsenergien für hohe und tiefe Temperaturen sowohl die scheinbare Temperaturabhängigkeit $Q_f$ der Fehlerkonzentration als auch die Schwellenenthalpie für den Platzwechsel des Gitterfehlers bestimmen.

Mit den in Tab. 5.5 aufgeführten Aktivierungsenergien für die dotierten Proben erhält man für $\Delta H_m^{Cu}$ und $Q_f$:

| Dotierung | $\Delta H_m^{Cu}$/eV | $Q_f$/eV |
|---|---|---|
| $2 \cdot 10^{-4}$ CuI | 0,49±0,07 | 0,03±0,07 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ CuI | 0,50±0,07 | 0,09±0,07 |

Trotz der recht hohen Unsicherheit sind die Daten für $Q_f$ zufriedenstellend konsistent mit den zuvor ermittelten Werten, vergleiche Tab. 5.8.

3. Die Sprungfrequenzen $\nu_{Cu}$ sind deutlich höher als die Sprungfrequenzen der $Li^+$-Teilchen (siehe Abb. 5.20).

   Der quantitative Vergleich kann auf zweierlei Weise erfolgen:

   i) die Sprungfrequenzen $\nu_{Li}$ und $\nu_{Cu}$ in jeweils ein und derselben Probe werden verglichen;

   ii) während $\nu_{Li}$ im Fremdfehlordnungsbereich von der Dotierungskonzentration abhängig ist, tritt eine solche Abhängigkeit für $\nu_{Cu}$ nur in sehr geringem Maße auf. Dies legt nahe, $\nu_{Cu}$ mit $\nu_{Li}$ der reinen Probe zu vergleichen.

Die Verhältnisse $\nu_{Cu}/\nu_{Li}$ für beide Verfahrensweisen sind in Abb. 5.23 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Selbst bei einer Auswertung nach Verfahren i) beträgt $\nu_{Cu}/\nu_{Li}$ in Li+ $1 \cdot 10^{-3}$ CuI noch maximal 8,5. Die maximalen Sprungfrequenzverhältnisse für beide Verfahren sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

| Dotierung | $\nu_{Cu}/\nu_{Li}$ (i) | $\nu_{Cu}/\nu_{Li}$ (ii) |
|---|---|---|
| $2 \cdot 10^{-4}$ CuI | 25 | 36 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ CuI | 8,5 | 45 |

Da LiI eine für Ionenkristalle sehr hohe Eigenleitfähigkeit besitzt, nimmt $\nu_{Cu}/\nu_{Li}$ mit steigender Temperatur rasch ab und strebt in der Nähe des Schmelzpunktes gegen den Wert 1.

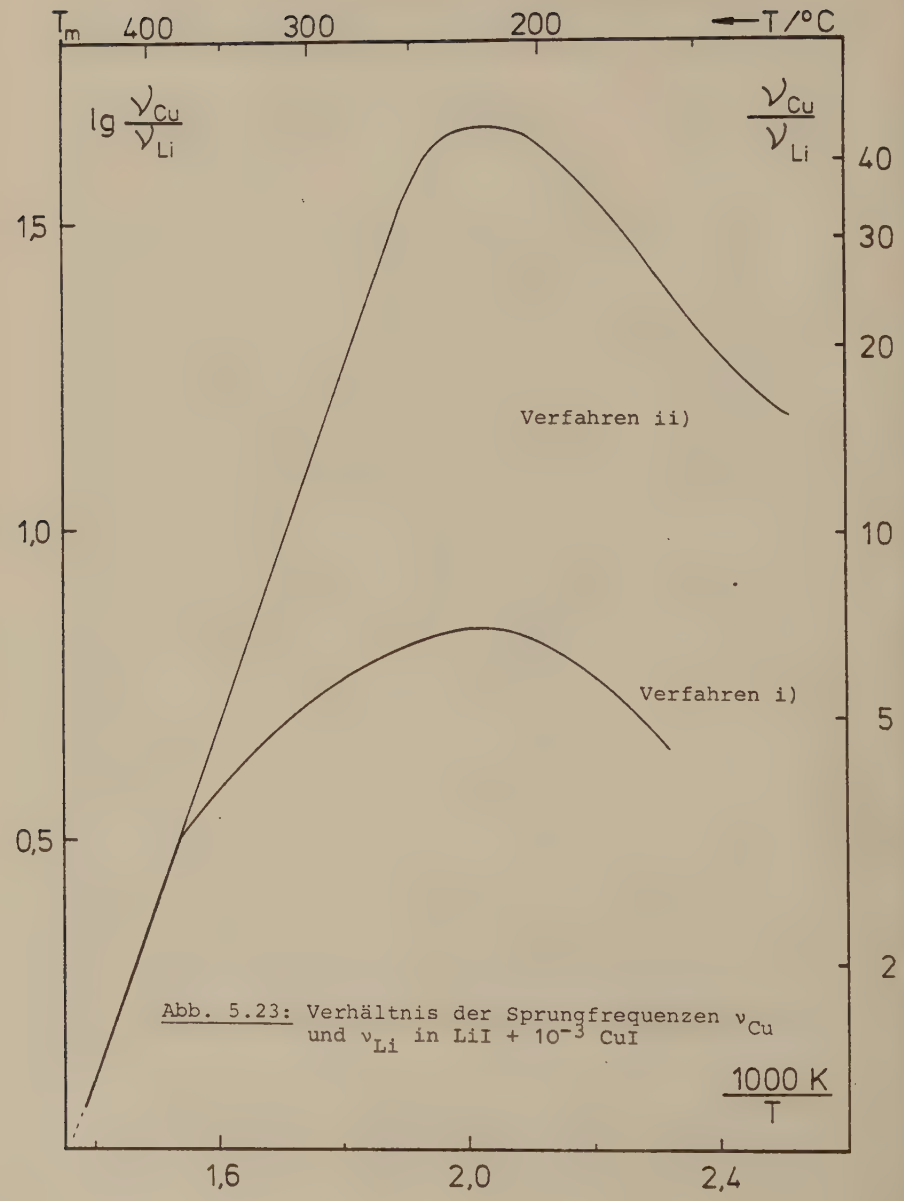



Abb. 5.23: Verhältnis der Sprungfrequenzen $\nu_{Cu}$ und $\nu_{Li}$ in LiI + $10^{-3}$ CuI

### 5.1.5 Zusammenfassung der Resultate für LiI

Der Einbau von $CdI_2$ in LiI erfolgt substitutionell und beschleunigt die Sprungfrequenz der $Li^+$-Teilchen infolge der Erhöhung der Kationenleerstellenkonzentration. Aus den Messungen von $\Delta B$ $^7Li$ und $\Delta B$ $^{127}I$ bestimmt man die Schwellenenthalpie für den Leerstellensprung zu $\Delta H_m = 0{,}36 \pm 0{,}03$ eV. Sowohl $\Delta H_m$ als auch die aus den $T_1$ Messungen am Kern $^7Li$ ermittelte Enthalpie für die Erzeugung eines Schottky-Fehlerpaares $\Delta H_S = 1{,}28 \pm 0{,}1$ eV stehen im Einklang mit den Resultaten von Ginnings (1930) und Haven (1950) aus Leitfähigkeitsmessungen.
Aus den Linienbreitenmessungen an $^{127}I$ kann die Sprungfrequenz des Cadmiums bei hohen Temperaturen abgeschätzt werden, sie ist deutlich geringer ($\leq 1/10$) als die des Lithiums. Der Vergleich der verschiedenen Messungen miteinander zeigt die gute Konsistenz der Einzelmessungen, die Übereinstimmung mit der Literatur, daß durch Kernresonanzmessungen Fehlordnungsparameter korrekt bestimmt werden können.

Einbau und Platzwechsel des $Cu^+$-Ions in LiI weichen von dem bisher in den Alkalihalogeniden beobachteten Verhalten ab: der Einbau des $Cu^+$-Ions erfolgt zum Teil ins Zwischengitter. Die Konzentration der Kupferionen auf Zwischengitterpositionen ist von der Temperatur und der Dotierungskonzentration abhängig. Für Einwaagen zwischen 0,1 und 0,02 Molprozent CuI steigt $[Cu_i^\cdot]$ von 3-8 % unterhalb 100°C auf über 90 % bei 300°C. Die durch die Temperaturabhängigkeit von $[Cu_i^\cdot]$ bedingte Temperaturabhängigkeit der Kationenleerstellenkonzentration zeigt

sich in den Aktivierungsenergien für den Platzwechsel der $Li^+$-Teilchen. Diese sind in CuI dotierten Proben stets größer als in Proben mit $CdI_2$ Zusatz. Anhand dieses Effektes kann die gute Konsistenz auch der Messungen für LiI mit CuI gezeigt werden.

Durch die Messungen der Linienbreite von $^{127}I$ wird der Platzwechsel der $Cu^+$-Ionen im Zwischengitter erfaßt. Die mittlere Sprungfrequenz der $Cu^+$-Ionen ist stets höher als die der Wirtskationen. Das Verhältnis der Sprungfrequenzen beträgt maximal 45 bei 230°C und strebt bei Annäherung an die Temperatur des Schmelzpunktes gegen 1. Die Schwellenenthalpie für die Bewegung der $Cu^+$-Ionen im Zwischengitter beträgt 0,50±0,07 eV, die scheinbare Temperaturabhängigkeit von $[Cu_i^{\cdot}]$ etwa 0,1 eV.

## 5.2. Natriumiodid

Im folgenden Abschnitt werden die Meßergebnisse an den Systemen NaI-$CdI_2$ und NaI-CuI vorgestellt und erläutert. Das Vorgehen bei der Auswertung der Messungen wurde bereits für LiI ausführlich beschrieben. Auf die Auswertung wird daher nur dann im Detail eingegangen, wenn sie über die Ausführungen für LiI hinausgeht oder von diesen abweicht.
Darüber hinaus sind die Resultate der Messungen an NaI weitgehend analog zu den an LiI erhaltenen. Aufgrund der Analogie erfolgt daher die vergleichende Gegenüberstellung der Ergebnisse für die verschiedenen Dotierungen bereits weitgehend bei der Vorstellung der Meßergebnisse.

### 5.2.1 Messungen der Linienbreite von $^{23}Na$

Die Ergebnisse der Linienbreitenmessungen von $^{23}Na$ in NaI zeigen die Auswirkungen der zuvor beschriebenen Behandlungen der Grundsubstanz (siehe 4.1-4.4) besonders deutlich. Daher wird an dieser Stelle noch einmal kurz darauf eingegangen. Abb. 5.24 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen $\nu_{Na}$ in der undotierten Grundsubstanz in Abhängigkeit von den einzelnen Behandlungen. Die zugehörigen Linienbreiten in Abhängigkeit von der Temperatur wurden bereits in Abb. 4.2 dargestellt. Der Einfluß der jeweiligen Behandlungen auf die Konzentration der Kationen-

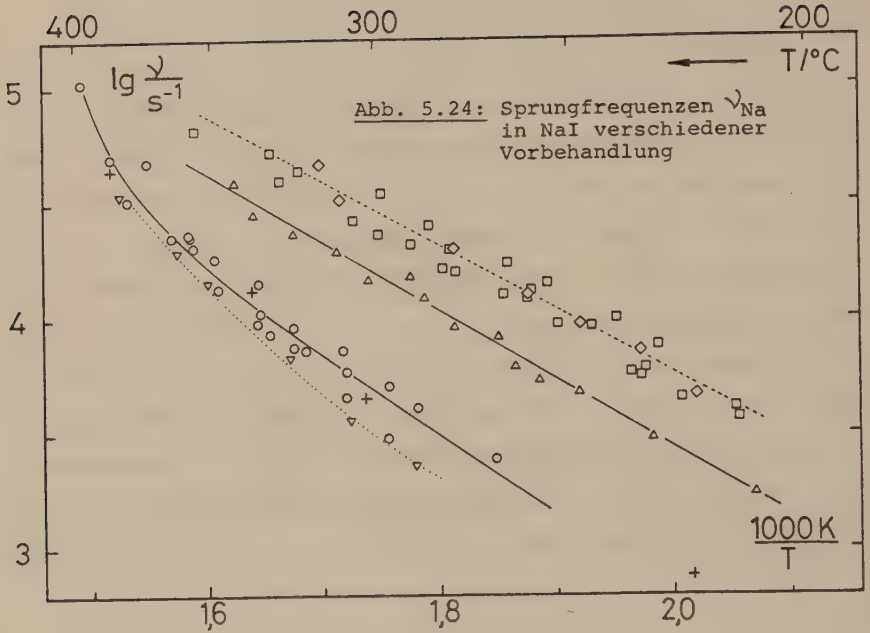



Abb. 5.24: Sprungfrequenzen $\nu_{Na}$ in NaI verschiedener Vorbehandlung

Behandlung: ○ Trocknung im Vakuum

zusätzlich: + mit Iod(g); △ mit HI(g), einmal; □ mit HI(g), mehrfach; ▽ mit HI(g), mehrfach, dann Luftzutritt; ◇ mit HI(g), mehrfach, dann sublimiert

leerstellen ist deutlich ersichtlich. Die teilweise starke Streuung der Punkte rührt daher, daß in der Regel die Daten mehrerer Messungen an verschiedenen Proben gleicher Behandlung zusammengefaßt sind.

Aus der Abb. 5.24 geht hervor, daß eine Behandlung mit gasförmigem Iod keine Veränderung gegenüber der Trocknung der Substanz erzielt. Bereits eine einmalige Behandlung mit Iodwasserstoff (g) führt zu einer deutlichen Erhöhung der Kationenleerstellenkonzen-

tration, die infolge der Freisetzung zuvor komplexierter Fremdkationen nach

$$M(OH)_k + k\ HI \rightarrow MI_k + k\ H_2O$$

$$MI_k \rightarrow M_{Na}^{(k-1)\cdot} + (k-1)\ V'_{Na} + k\ I_I^x$$

erklärt werden kann. Für die Reaktion von HI mit Metalloxiden läßt sich eine analoge Gleichung aufstellen, siehe Gl. (4.2b).
Läßt man auf eine bereits mit HI behandelte Probe kurzzeitig Luft einwirken, so ergeben sich sogar niedrigere Sprungfrequenzwerte als in den lediglich getrockneten Proben. Dies zeigt, wie wichtig die restlose Entfernung des Sauerstoffs aus der Substanz und die Vermeidung späterer Kontamination ist.
Zwischen mehrfach HI-behandelter und zusätzlich sublimierter Substanz ergeben sich im Rahmen der Reproduzierbarkeit des Verfahrens und innerhalb der Fehlergrenzen der Linienbreitenmessungen keine signifikanten Unterschiede. Gleichwohl deuten die Linienbreitenmessungen an $^{127}I$ (siehe Abb. 4.3) und die später erläuterten $T_1$-Messungen am Kern $^{127}I$ darauf hin, daß die Sublimation die Leerstellenkonzentration gegenüber der HI-Behandlung erniedrigt, demnach einen Reinigungseffekt besitzt. Auch die Analysen der Proben zeigten, daß durch die Sublimation des Natriumiodids der Fremdionengehalt herabgesetzt wird, siehe 4.7.
Während die Absolutwerte der Sprungfrequenzen empfindlich auf die Vorbehandlung reagieren, stimmen die für den Fremdfehlordnungsbereich bestimmten Aktivierungsenergien im Rahmen der Fehlergrenzen überein, wie Tab. 5.9 zeigt:

Tab. 5.9

| Behandlung der Substanzen | $\nu_o'$ / $s^{-1}$ | $E_a$ / eV |
|---|---|---|
| Trocknung im Vakuum<br>mit gasförmigem Iod<br>mit HI(g), darauf $O_2/N_2$ | | $\leq$ 0,7 für T $\leq$ 300 °C [o→] |
| mit HI(g), einmal | $2{,}3 \cdot 10^9$ | 0,59 $\pm$ 0,03 |
| mit HI(g), mehrfach | $2{,}7 \cdot 10^9$ | 0,56 $\pm$ 0,04 |
| mit HI(g), mehrfach darauf sublimiert | $6{,}2 \cdot 10^9$ | 0,60 $\pm$ 0,05 |

Im folgenden wird nur auf die Ergebnisse an Proben mit sublimierter Substanz ausführlich eingegangen. Wenn sich aus den einzelnen Behandlungen signifikante Einflüsse auf die Meßgrößen ergeben, werden die unterschiedlichen Ergebnisse einander in tabellarischer Form kurz gegenübergestellt. Dabei werden folgende Abkürzungen verwendet:

| Behandlung | | |
|---|---|---|
| | Trocknung im Vakuum | ' A ' |
| | mehrfache HI-Behandlung | ' B ' |
| | zusätzlich zu ' B ' sublimiert | ' C ' |

[o→] wegen des Übergangs zwischen Fremd- und Eigenfehlordnungsbereich nur zu schätzen

### 5.2.1.1 ΔB $^{23}$Na in NaI mit $CdI_2$

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von $^{23}$Na in NaI mit $CdI_2$ ist in Abb. 5.25 dargestellt. Die Messungen wurden bei einer Frequenz von 16 MHz durchgeführt.

Der Dotierungseinfluß auf die Lage der Linienverschmälerung zeigt, daß durch die Dotierung Kationenleerstellen erzeugt werden nach

$$CdI_2 \rightarrow Cd^{\cdot}_{Na} + V'_{Na} + 2\, I^{x}_{I} \quad . \qquad (5.23)$$

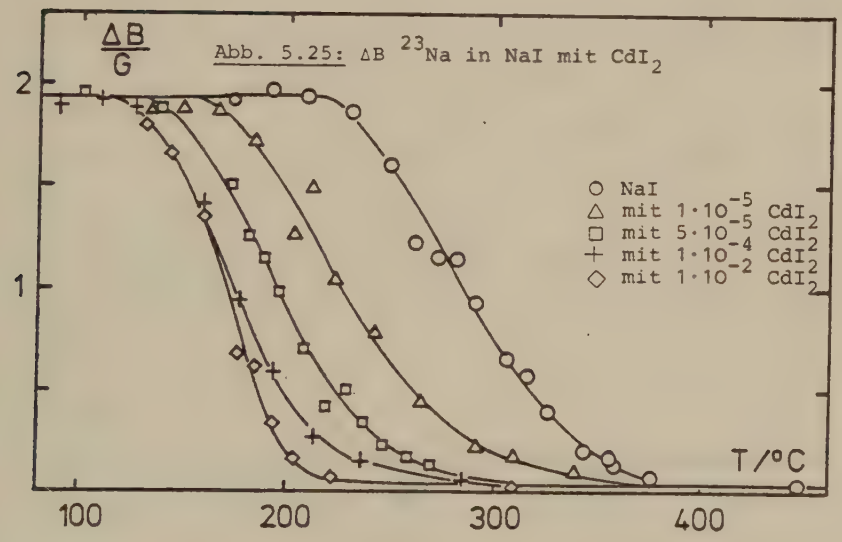



Abb. 5.25: ΔB $^{23}$Na in NaI mit $CdI_2$

Die durch den Zusatz von $CdI_2$ erzielte Erhöhung der Sprungfrequenzen $\nu_{Na}$ ist in Abb. 5.26 wiedergegeben. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Sprungfrequenzen folgt, daß der Einbau der Dotierungssubstanz nach Gl. (5.23) im Rahmen der Meßgenauigkeit bis zu einer Konzentration von $10^{-4}$ $CdI_2$ im betrachteten Temperaturbereich vollständig erfolgt. Ein Zusatz von $10^{-2}$ $CdI_2$ führt gegenüber $10^{-4}$ $CdI_2$ nur noch zu einer geringen Erhöhung von $\nu_{Na}$, siehe Abb. 5.26, so daß die Löslichkeitsgrenze von $CdI_2$ in NaI

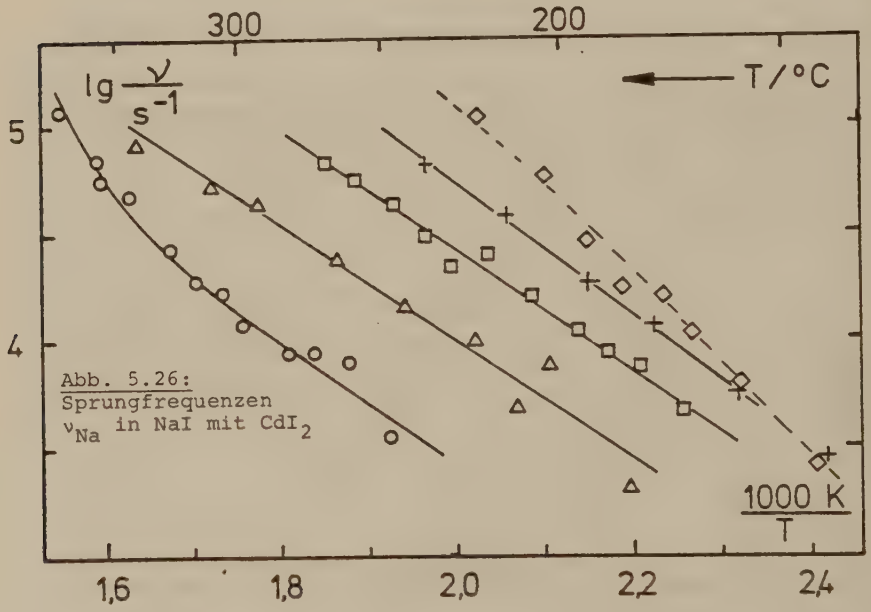



Abb. 5.26:
Sprungfrequenzen $\nu_{Na}$ in NaI mit $CdI_2$

○ NaI, △ mit $1 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$, □ mit $5 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$
+ mit $1 \cdot 10^{-4}$ $CdI_2$, ◇ mit $1 \cdot 10^{-2}$ $CdI_2$

etwa $10^{-4}$ bei 160 °C beträgt. Die aus den Sprungfrequenzen bestimmte Grundverunreinigung des NaI beträgt $(4 \pm 1{,}5) \cdot 10^{-6}$, der Gehalt an analytisch nachgewiesenen mehrwertigen Fremdkationen betrug weniger als 4,5 ppm, siehe 4.7.

Die Aktivierungsenergien für die Sprungfrequenzen $\nu_{Na}$ stimmen in allen Proben mit einer Dotierungskonzentration bis zu $10^{-4}$ $CdI_2$ im Rahmen der Fehlergrenzen überein (Ausnahme: reine Substanz bei Temperaturen oberhalb 300 °C). Dies ist die Schwellenenthalpie $\Delta H_m$ für die Bewegung der $Na^+$-Teilchen. Die einzelnen Daten sind in Tabelle 5.10 zusammengefaßt. Der Anstieg der Aktivierungsenergie in der reinen Probe bei Temperaturen oberhalb 300 °C (siehe Abb. 5.26) ist auf den Übergang in den Eigenfehlordnungsbereich zurückzuführen.

Tabelle 5.10

| Substanz | $\nu_o'$ / $s^{-1}$ | $E_a$ / eV |
|---|---|---|
| NaI, rein ($T \leq 300$ °C) | $2{,}0 \cdot 10^9$ | $0{,}59 \pm 0{,}08$ |
| NaI + $1 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$ | $8{,}0 \cdot 10^9$ | $0{,}59 \pm 0{,}06$ |
| NaI + $5 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$ | $8{,}0 \cdot 10^9$ | $0{,}55 \pm 0{,}04$ |
| NaI + $1 \cdot 10^{-4}$ $CdI_2$ | $5{,}3 \cdot 10^{10}$ | $0{,}60 \pm 0{,}04$ |

5.2.1.2 $\Delta B$ $^{23}Na$ in NaI mit CuI

Auch die Dotierung mit CuI verschiebt die Linienverschmälerung von $^{23}Na$ in NaI zu tieferen Temperaturen, so daß wie im Falle des LiI ein Einbau von $Cu^+$-Ionen ins Zwischengitter angenommen wird:

$$CuI \rightarrow Cu_i^{\cdot} + V_{Na}^{'} + I_I^{x} \; .$$

Die mittlere Temperatur der Linienverschmälerung ist für gleiche CuI-Konzentrationen empfindlich von der Vorbehandlung abhängig. Dies wird aus den Abbn. 5.27 und 5.28 ersichtlich. In Abb. 5.27

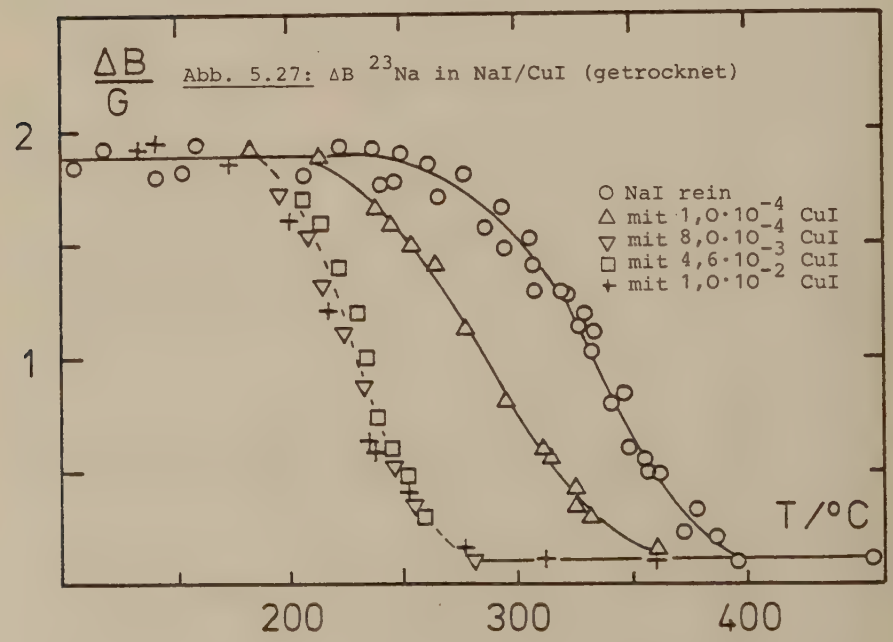



Abb. 5.27: $\Delta B$ $^{23}Na$ in NaI/CuI (getrocknet)

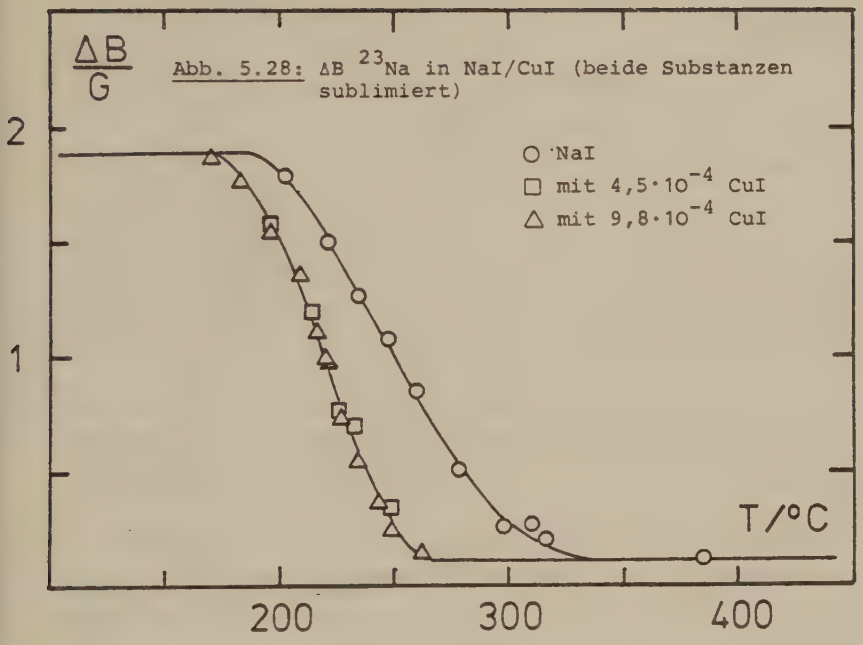



Abb. 5.28: ΔB $^{23}$Na in NaI/CuI (beide Substanzen sublimiert)

ist die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von $^{23}$Na in NaI mit CuI dargestellt, dessen Grundsubstanz lediglich im Vakuum getrocknet wurde; Abb. 5.28 zeigt die entsprechenden Messungen für Proben, deren Ausgangssubstanz mit Iodwasserstoff behandelt und sublimiert wurde. Der Vergleich zeigt, daß in den getrockneten Proben gleiche Zusätze von CuI wesentlich größere Verschiebungen der Linienverschmälerung bewirken als in den aufwendiger behandelten. Die einzelnen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

| Behandlung der Substanz | Probe | T / °C ($\Delta B = \Delta B^{o}/2$) |
|---|---|---|
| | NaI, rein | 335 |
| im Vakuum | NaI + $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ CuI | 290 |
| getrocknet | NaI + $8{,}0 \cdot 10^{-4}$ CuI bis NaI + $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ CuI | 225 - 240 |
| | NaI, rein | 255 |
| HI-behandelt und sublimiert | NaI + $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ CuI bis NaI + $9{,}8 \cdot 10^{-4}$ CuI | 220 |

Die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen $\nu_{Na}$ in sublimiertem NaI mit CuI ist in Abb. 5.29 dargestellt, die zugehörigen

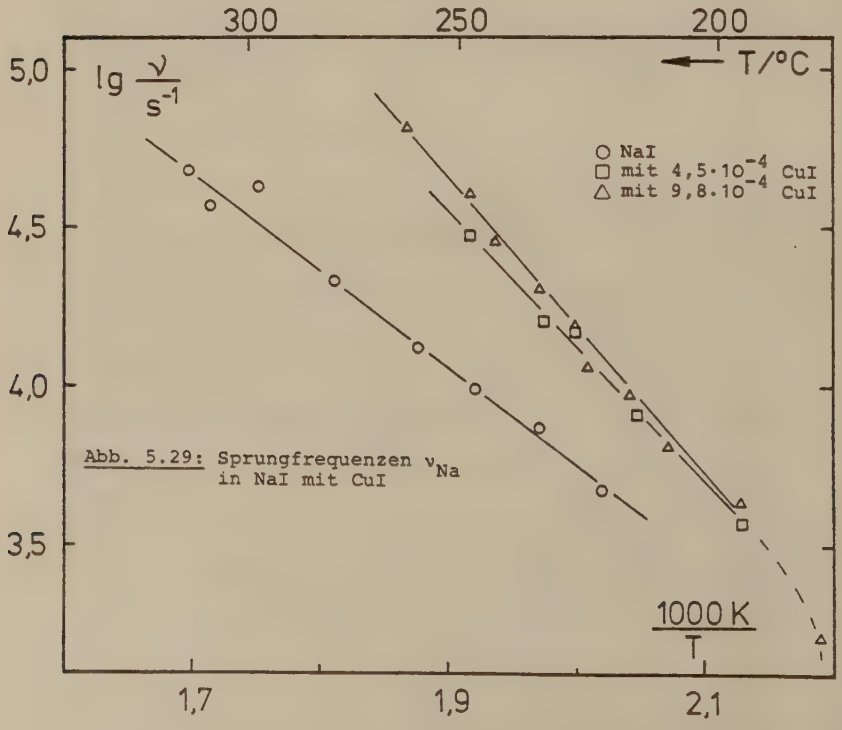



Abb. 5.29: Sprungfrequenzen $\nu_{Na}$ in NaI mit CuI

Daten sind in Tab. 5.11 zusammengefaßt.

| Tabelle 5.11 | $\nu_o'$ / $s^{-1}$ | $E_a$ / eV |
|---|---|---|
| NaI, rein | $6{,}2 \cdot 10^{9}$ | 0,60 |
| NaI + $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ CuI | $5{,}3 \cdot 10^{12}$ | 0,85 |
| NaI + $9{,}8 \cdot 10^{-4}$ CuI | $8{,}8 \cdot 10^{13}$ | 0,97 |

Wie zuvor für LiI ausführlich beschrieben, siehe 5.1.4.1, läßt sich aus dem Verhältnis der Absolutwerte der Sprungfrequenzen in den dotierten Proben verschiedener Zusätze die durch den Zusatz von CuI erzeugte Kationenleerstellenkonzentration berechnen. Aus den Resultaten von Leitfähigkeitsmessungen an NaI, siehe den späteren Abschnitt 5.2.5, kann die Konzentration $[V_{Na}']$, die infolge der Eigenfehlordnung auftritt, abgeleitet werden. Diese ist im gesamten, durch die Linienverschmälerung an $^{23}Na$ überstrichenen Temperaturbereich um mehrere Größenordnungen geringer als $[V_{Na}']$ durch die Dotierung, so daß für die Konzentration der $Cu^+$-Ionen auf Zwischengitterpositionen gilt:

$$[Cu_i^{\cdot}] = [V_{Na}'] - [V_{Na}']_G \cdot$$

Die Temperaturabhängigkeit der hiermit bestimmten Werte für $[Cu_i^{\cdot}]/c_o$ ist in Tab. 5.12 dargestellt. Konsistent mit der Beobachtung $[Cu_i^{\cdot}] << c_o$ für Temperaturen bis etwa 280 °C sinkt der Anteil der ins Zwischengitter eingebauten $Cu^+$-Ionen bei einer Erhöhung der Dotierungskonzentration.

| Tabelle 5.12 | Mittelwerte $[Cu_i^{\cdot}]/c_o$ (%) | | | $Q_f$ / eV |
|---|---|---|---|---|
| Dotierung | 200 °C | 240 °C | 280 °C | |
| $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ CuI | 2,0 | 5,3 | 10,5 | 0,42 |
| $9{,}8 \cdot 10^{-4}$ CuI | 1,0 | 3,2 | 6,9 | 0,49 |

Damit ist gezeigt, daß auch in NaI $Cu^+$ Ionen zu einem deutlich nachweisbarem Anteil ins Zwischengitter eingebaut werden. Verglichen mit LiI sind die Konzentrationen $[Cu_i^{\cdot}]$ für diese Temperaturen zwar erheblich geringer, der Anstieg der $Cu_i^{\cdot}$-Konzentration mit der Temperatur jedoch ist wesentlich stärker. $Q_f$ ist scheinbare Temperaturabhängigkeit der Fehlerkonzentration.

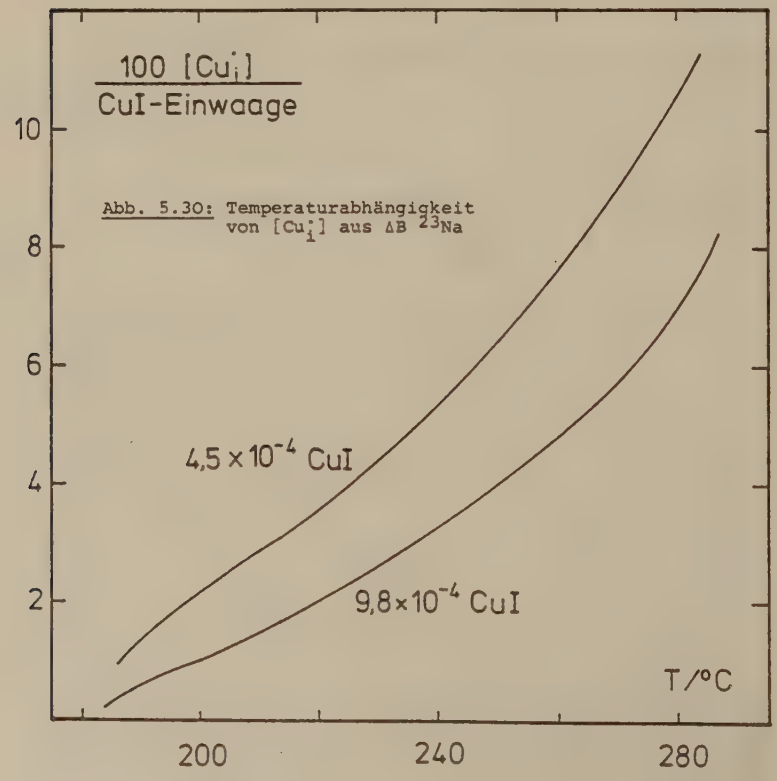



Abb. 5.30: Temperaturabhängigkeit von $[Cu_i^{\cdot}]$ aus $\Delta B$ $^{23}Na$

Die geringen Zwischengitterkonzentrationen bei Temperaturen bis 250 °C machen die großen Auswirkungen der einzelnen Behandlungen der Grundsubstanz auf die Linienbreitenmessungen von $^{23}Na$ in NaI mit CuI verständlich:

Für $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ und $9{,}8 \cdot 10^{-4}$ CuI(C) beträgt die durch den Zusatz erzeugte Kationenleerstellenkonzentration bei 200 °C etwa $10^{-5}$, siehe Tab. 5.12. 200 °C ist die Temperatur, bei der die Linienverschmälerung in diesen Proben einsetzt. Der Einfluß der Dotierung auf die Temperatur der Linienverschmälerung ist proportional zur Erhöhung der Kationenleerstellenkonzentration über die bereits vorhandene Konzentration $[V'_{Na}]_G$ hinaus. Diese beträgt in der Referenzprobe für die CuI-dotierten NaI-Proben(C) $7{,}8 \cdot 10^{-6}$. Die Dotierung mit $9{,}8 \cdot 10^{-4}$ CuI erhöht demnach die Konzentration der Kationenleerstellen in den Proben mit sublimiertem NaI um den Faktor 2,3. Nimmt man an, daß in den lediglich getrockneten Proben die Leerstellenkonzentration in der Grundsubstanz durch Komplexierung der Fremdkationen wesentlich geringer ist, so wird verständlich, daß hier eine Erhöhung der Konzentration um $10^{-5}$ zu deutlich größeren Auswirkungen auf die Linienverschmälerung führt.

## 5.2.2 Messungen der Linienbreite von $^{127}I$

### 5.2.2.1 $\Delta B$ $^{127}I$ in NaI mit $CdI_2$

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von $^{127}I$ in NaI mit $CdI_2$ ist in den Abbn. 5.31 und 5.32 dargestellt. Abb. 5.31 zeigt den Anstieg der Linienbreite bei hohen Temperaturen infolge der Bewegung der $Cd^{2+}$-Teilchen. Aus den Messungen kann abgeschätzt werden, daß das entsprechende Relaxationsmaximum etwa bei der Temperatur des Schmelzpunktes der Substanz eintritt.

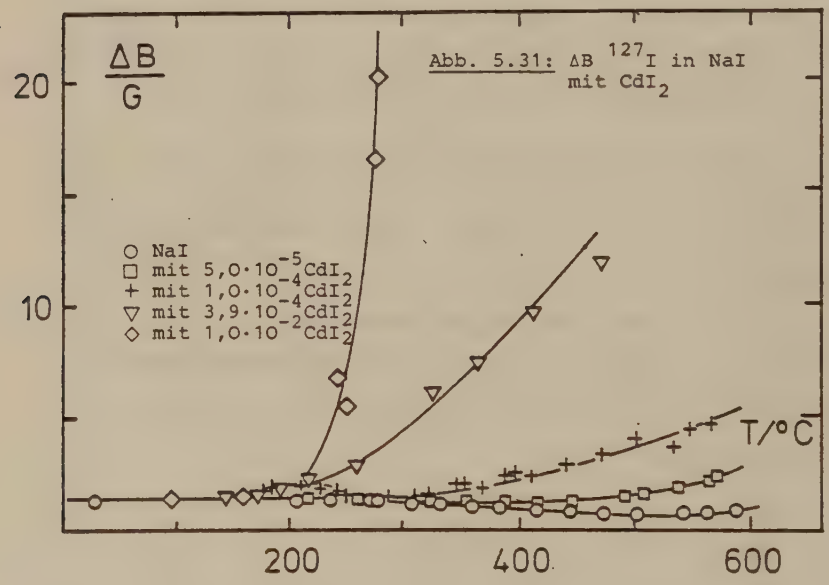
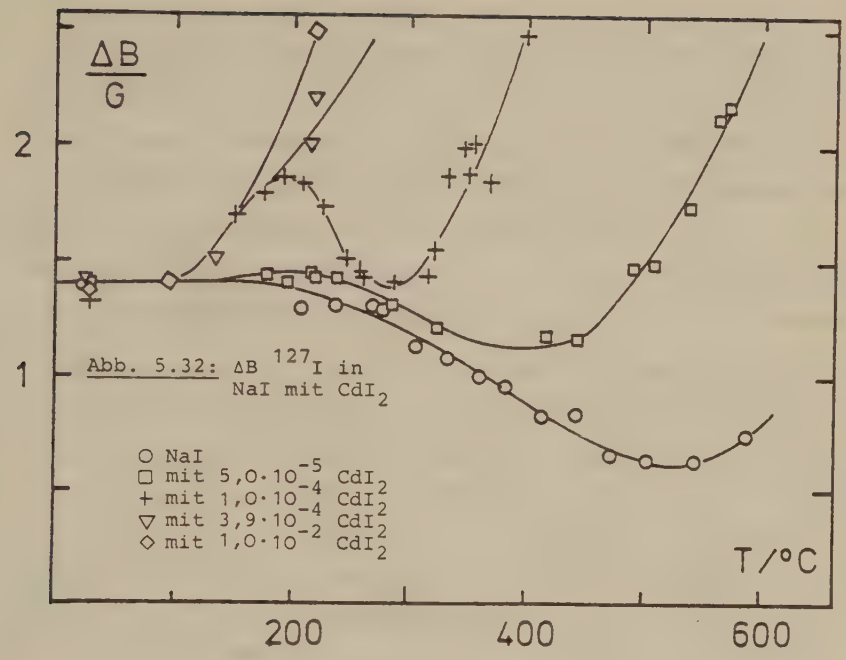



Abb. 5.31: $\Delta B$ $^{127}I$ in NaI mit $CdI_2$

In den Proben mit Dotierungskonzentrationen größer als $10^{-4}$ $CdI_2$ traten deutliche Löslichkeitseffekte auf: bei schnellem Abkühlen wurden stets höhere Werte für $\Delta B$ $^{127}I$ gefunden als beim Aufheizen. Dies stimmt mit dem Hinweis auf die geringe Löslichkeit von




$CdI_2$ in NaI aus der Linienverschmälerung von $^{23}Na$ überein, vergleiche 5.2.1.1. In Abb. 5.31 wurden der Übersichtlichkeit wegen nur die Ergebnisse der Aufheizkurven wiedergegeben.
Als Temperatur des Relaxationsmaximums infolge der Kationenleerstellenbewegung berechnet man aus den Resultaten der Linienverschmälerung von $\Delta B$ $^{23}Na$: $T^* = 175\text{-}180^{\circ}C$. Für NaI + $1\cdot10^{-4}$ $CdI_2$ wird ein solches Maximum beobachtet:

$\Delta(\Delta B)^* = 0{,}68$ G ; $T^* = 195^{\circ}C$.

Geringere Zusätze führen zu keiner signifikanten Verbreiterung der $^{127}I$-Linie gegenüber der reinen Substanz, für höhere Dotie-

rungen wird das Leerstellenmaximum von dem Maximum der $Cd^{2+}$-Bewegung überlagert, siehe Abb. 5.32. Die Beobachtung, daß das Leerstellenmaximum in NaI + $1 \cdot 10^{-4}$ $CdI_2$ erst bei höherer Temperatur eintritt als berechnet, deutet darauf hin, daß auch diese Zusatzkonzentration noch nicht vollständig gelöst ist. Experimentell zeigt sich eine Abhängigkeit der Linienbreite von Tempereffekten im Rahmen der Meßgenauigkeit allerdings nicht.

Zur Auswertung des Leerstellenmaximums müssen der dipolare Anteil der Linienbreite und der Hochtemperaturanstieg berücksichtigt werden. Trotz der daraus folgenden recht hohen Un-

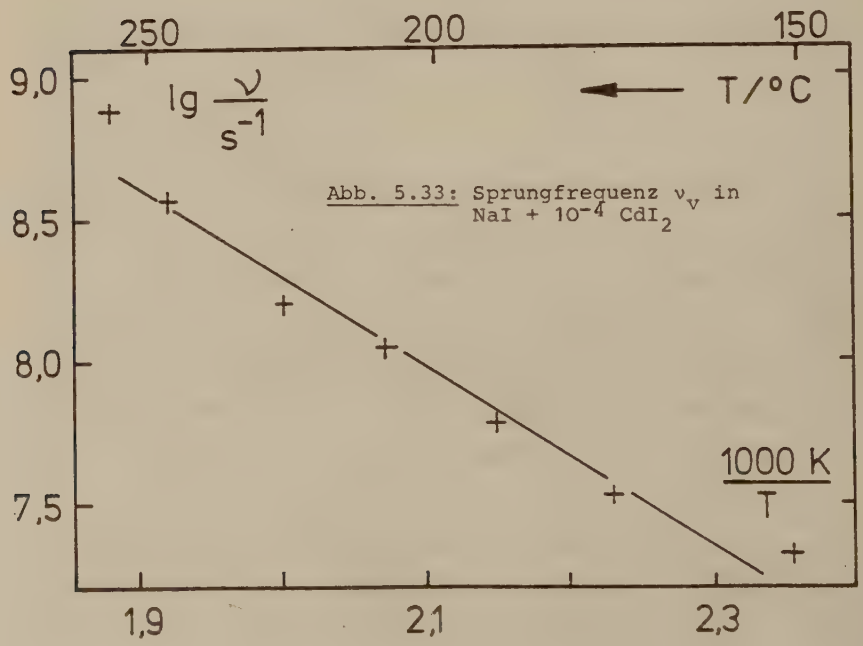



Abb. 5.33: Sprungfrequenz $\nu_v$ in NaI + $10^{-4}$ $CdI_2$

sicherheit bei der Bestimmung von $\nu_V$ stimmt die Aktivierungsenergie für den Platzwechsel der Leerstellen, $E_a$=0,62±0,08 eV, im Rahmen der Fehlergrenzen mit $\Delta H_m$ aus der Linienverschmälerung von $^{23}Na$ überein. Die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen $\nu_V$ ist in Abb. 5.33 dargestellt.

### 5.2.2.2 $\Delta B$ $^{127}I$ in NaI mit CuI

In den NaI Proben mit CuI Zusatz wird für Konzentrationen ab etwa $1 \cdot 10^{-4}$ CuI experimentell ein Maximum der Linienbreite von $^{127}I$ bei etwa 370°C beobachtet, siehe Abb. 5.34. Die reduzierte Höhe $\Delta(\Delta B)^*$ der Maxima steigt mit der Dotierungskonzentration, das Verhältnis $\Delta(\Delta B)^*/c_o$ ist bis zu einem Zusatz von $10^{-3}$ CuI konstant. Eine Übersicht über die einzelnen Daten gibt die folgende Tabelle:

| Dotierung | $\Delta(\Delta B)^*$/G | $T^*$/°C |
|---|---|---|
| $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ CuI (A) | 1,25 | 380 |
| $8{,}0 \cdot 10^{-4}$ CuI (A) | 10,5 | 375 |
| $8{,}0 \cdot 10^{-4}$ CuI (B) | 10 | 365 |
| $9{,}8 \cdot 10^{-4}$ CuI (C) | 13,7 | 360 |
| $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ CuI (A) | 43 | 385 |

Damit wird auch in NaI ein schneller Platzwechsel der $Cu^+$-Ionen beobachtet. Die Analogie zu den ausführlich erläuterten Resultaten für LiI mit CuI deutet darauf hin, daß die Linienbreitenmaxima von $^{127}I$ in NaI mit CuI durch $Cu^+$-Ionen im Zwischengitter hervorgerufen werden. Anders als im Fall des LiI jedoch kann

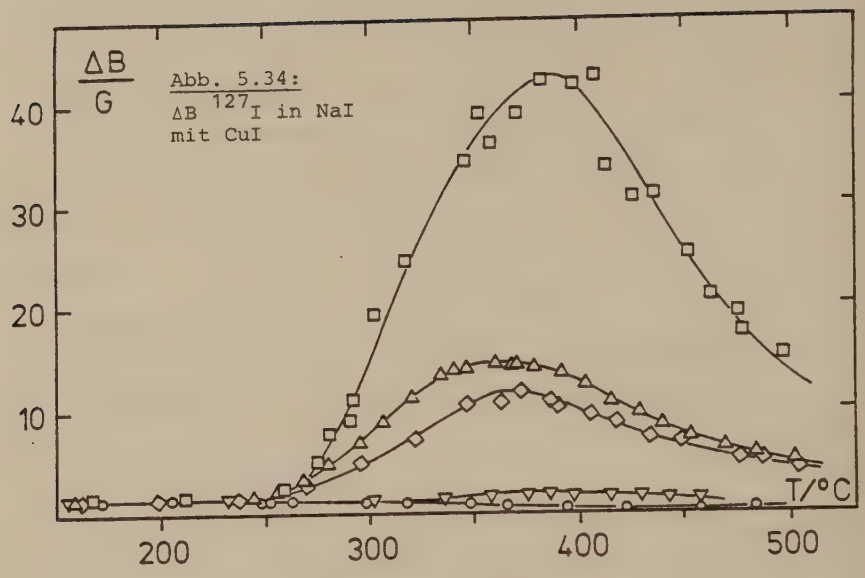



Abb. 5.34:
$\Delta B$ $^{127}I$ in NaI mit CuI

○ NaI (C); ▽ $1 \cdot 10^{-4}$ CuI (A); ◇ $8 \cdot 10^{-4}$ CuI (B); △ $9{,}8 \cdot 10^{-4}$ CuI (C); □ $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ CuI (A)

die Gültigkeit von $\Delta(\Delta B) * \sim [Cu_i^{\cdot}]$ für NaI experimentell nicht nachgewiesen werden, denn die $T_1$ Messungen an $^{23}Na$ ergeben keinen Aufschluß über die durch den CuI Zusatz hervorgerufene Kationenleerstellenkonzentration bei der Temperatur des Maximums.

Die aus den Linienbreitenmaxima bestimmte Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz $\nu_{Cu}$ ist in Abb. 5.35 für einige Dotierungen dargestellt. Die Auftragung $\lg\nu$ gegen $1/T$ zeigt einen deutlichen Knick mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien für den Hoch- und den Tieftemperaturbereich. Führt man diesen

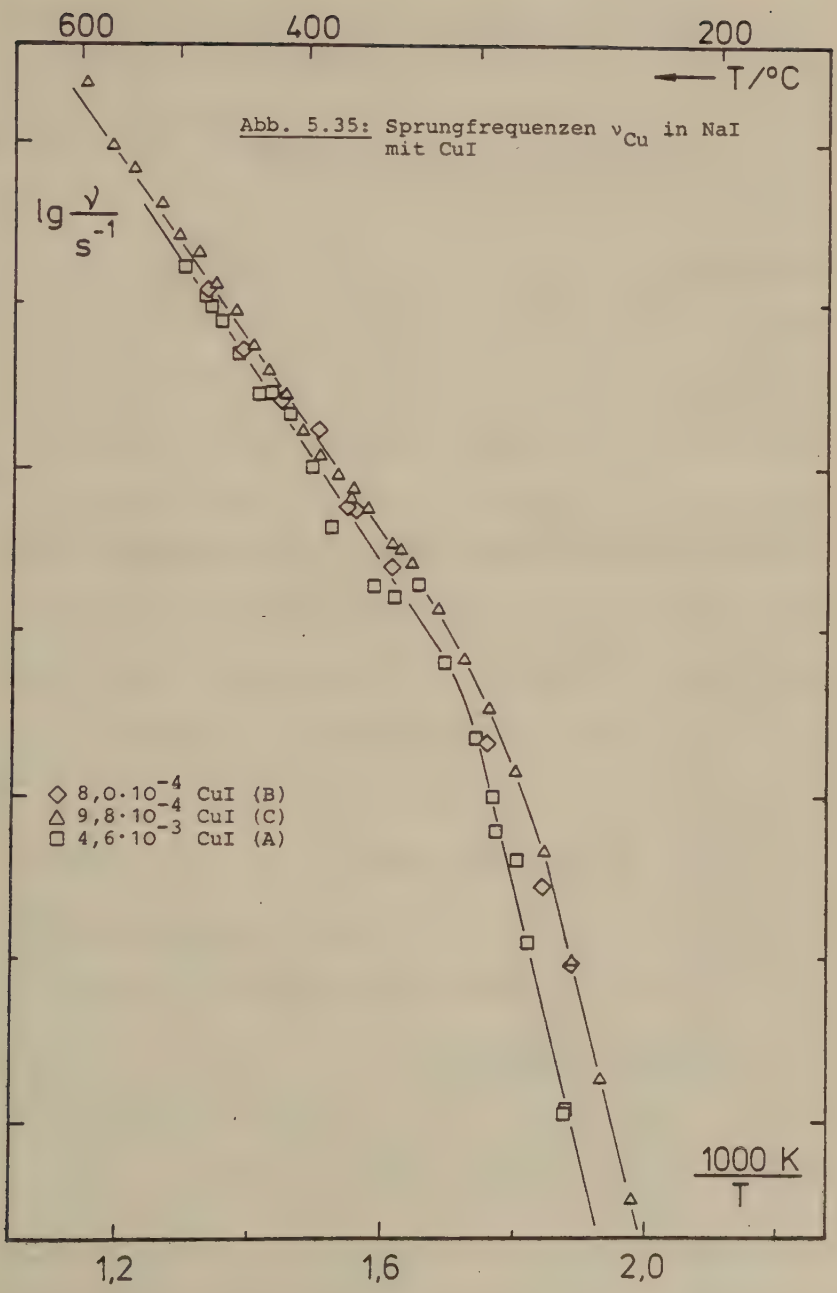



Abb. 5.35: Sprungfrequenzen $\nu_{Cu}$ in NaI mit CuI

Knick auf die Temperaturabhängigkeit der Fehlerkonzentration zurück (vgl. 5.1.4.5) so erhält man die in Tab. 5.13 aufgeführten Werte für die Schwellenenthalpie $\Delta H_m^{Cu}$ des Platzwechsels der $Cu^+$-Ionen und der scheinbaren Temperaturabhängigkeit $Q_f$ der Fehlerkonzentration:

Tabelle 5.13

| Dotierung | $\Delta H_m$(Cu)/eV | $Q_f$/eV |
|---|---|---|
| $4{,}6\cdot10^{-3}$ CuI (A) | 1,15±0,15 | 0,57±0,15 |
| $8{,}0\cdot10^{-4}$ CuI (B) | 1,13±0,2 | 0,53±0,2 |
| $9{,}8\cdot10^{-4}$ CuI (C) | 1,10±0,1 | 0,49±0,1 |

Der Einfluß der einzelnen Behandlungen der Substanz auf die Sprungfrequenz $\nu_{Cu}$ ist gering. Zwar gilt stets: $\nu_{Cu}$ (A) $< \nu_{Cu}$ (B) $\leq \nu_{Cu}$ (C), für Temperaturen oberhalb 300°C jedoch beträgt die Differenz der Sprungfrequenzen unabhängig von der Behandlung und der Dotierungskonzentration im Mittel nur 20 %, siehe Abb. 5.35. Zu tiefen Temperaturen hin nimmt die Abweichung der Sprungfrequenzwerte voneinander zu. Für 250°C ergibt sich:

$$\frac{\nu_{Cu}\ (4{,}6\cdot10^{-3}\ \text{CuI, A})}{\nu_{Cu}\ (9{,}8\cdot10^{-4}\ \text{CuI, C})} = 0{,}3\ .$$

An der Probe NaI + $8\cdot10^{-4}$ CuI (B) wurde die Frequenzabhängigkeit der Iodlinienbreite experimentell überprüft. Das Ergebnis

$$\frac{\Delta(\Delta B)^*\ \text{für 8 MHz}}{\Delta(\Delta B)^*\ \text{für 12 MHz}} = \frac{14{,}3\ \text{G}}{10{,}0\ \text{G}} = 1{,}43$$

stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der für eine Quadrupolrelaxation gültigen Beziehung $\Delta(\Delta B)^* \sim \omega_o^{-1}$ überein.

Die Linienbreite von $^{127}I$ zeigt in den Proben NaI mit CuI jeweils nur ein Maximum, das den vorstehenden Ausführungen zufolge durch $Cu^+$-Ionen im Zwischengitter hervorgerufen wird. Die Bewegung zweier weiterer Gitterfehler, $V'_{Na}$ und $Cu^x_{Na}$, sollte ebenfalls zu Linienbreitenmaxima führen. Ihr Fehlen läßt sich wie folgt erklären:

- Das Leerstellenmaximum bei 180°C kann nicht beobachtet werden, da bei dieser Temperatur die durch die Dotierungen mit CuI erzeugten Leerstellenkonzentrationen von etwa $10^{-5}$ zu gering sind, um die Linie signifikant zu verbreitern. Dies zeigten die Messungen an NaI mit $CdI_2$, siehe Abb. 5.32.

- Mit großer Sicherheit kann davon ausgegangen werden, daß die Sprungfrequenz der regulär eingebauten $Cu^+$-Ionen $Cu^x_{Na}$ deutlich geringer als die der Kationenleerstellen ist. Damit erwartet man ein Maximum in $\Delta B$ $^{127}I$ infolge der Bewegung von $Cu^x_{Na}$ erst bei Temperaturen weit oberhalb 180°C. Schließt man aufgrund der Analogie zu LiI, daß auch für NaI mit CuI Zusatz $[Cu_i^\cdot] \sim \Delta(\Delta B)^*$ erfüllt ist, so kann die Konzentration $[Cu_i^\cdot]$ in den untersuchten Proben bis zu etwa $10^{-3}$ bei 370°C betragen. Damit wäre die Konzentration $Cu^x_{Na}$ der regulär eingebauten $Cu^+$-Ionen auch in den hoch dotierten Substanzen bei hohen Temperaturen zu gering, um ein Linienbreitenmaximum hervorzurufen. Letztlich kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß ein durch $Cu^x_{Na}$ hervorgerufenes, schwach ausgeprägtes Maximum von dem experimentell beobachteten Linienbreitenverlauf verdeckt wird.

### 5.2.3 Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit von $^{23}Na$

Die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1$ von $^{23}Na$ für reines NaI ist in Abb. 5.36 für zwei verschiedene Meßfrequenzen (15 und 58,5 MHz) dargestellt. Im gesamten Temperaturbereich wird für $M_z(t)$ stets ein Zeitgesetz erster Ordnung beobachtet.

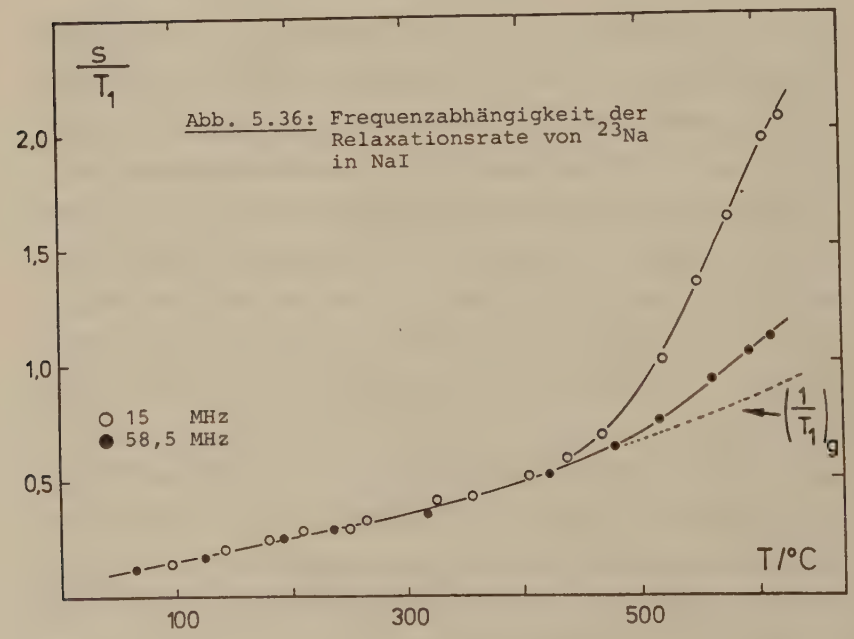



Abb. 5.36: Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate von $^{23}Na$ in NaI

Für Temperaturen zwischen 50 und 430°C ist die Relaxationsrate unabhängig von der Meßfrequenz. Die Analyse der experimentellen Daten zeigt, daß für diesen Temperaturbereich die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate einer Beziehung der Form

$$\frac{1}{T_1} = a + b\,T^2$$

folgt, die Relaxation demnach durch Gitterschwingungen hervorgerufen wird. Für $^{23}$Na in NaI erhält man:

$$a = (1{,}2 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-3}\ s^{-1} \quad \text{und} \quad b = (1{,}09 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-6}\ \frac{s^{-1}}{K^2}\ .$$

Bei hohen Temperaturen steigt die Relaxationsrate an. Für 600°C bestimmt man:

$$\frac{1}{T_1}\ (15\ \text{MHz}) = 1{,}88\ s^{-1} \quad \text{und} \quad \frac{1}{T_1}\ (58{,}5\ \text{MHz}) = 1{,}07\ s^{-1}\ .$$

Die berechneten, maximalen Relaxationsraten für eine Relaxation ausschließlich über Dipolwechselwirkungen (siehe Gl. (2.30)) betragen:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)^*_d\ (15\ \text{MHz}) = 0{,}55\ s^{-1} \quad \text{und} \quad \left(\frac{1}{T_1}\right)^*_d\ (58{,}5\ \text{MHz}) = 0{,}14\ s^{-1}\ .$$

Der Vergleich der experimentellen mit den berechneten Werten zeigt, daß die Relaxation von $^{23}$Na in NaI sich nicht ausschließlich auf die Beiträge von $(1/T_1)_g$ und $(1/T_1)_d$ zurückführen läßt. Aufgrund des recht großen Quadrupolmoments des Kerns $^{23}$Na (siehe Tab. 2.1) ist ein quadrupolarer Beitrag zur Gesamtrelaxation verständlich. Für die Frequenzabhängigkeit der maximalen Relaxa-

tionsrate gilt bei Dipol- oder Quadrupolrelaxation:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)^* \sim \frac{1}{\omega_o}$$

Für die Tieftemperaturflanke eines Relaxationsmaximums ergeben sich größere Werte für die Frequenzabhängigkeit, hier gilt:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) \sim \alpha \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\omega_o} > \alpha \geq \left(\frac{1}{\omega_o}\right)^2 ,$$

wobei $\alpha$ mit wachsendem Abstand zum Relaxationsmaximum ansteigt. Für die verwendeten Meßfrequenzen, 15 und 58,5 MHz, erhält man: $3{,}9 < \alpha \leq 15{,}2$. Aus den experimentellen Werten ergibt sich:

$$\frac{(1/T_1)_{exp.} - (1/T_1)_g \ (15\ MHz)}{(1/T_1)_{exp.} - (1/T_1)_g \ (58{,}5\ MHz)} = 5{,}3 \ (500^oC) \text{ und } 4{,}8 \ (600^oC).$$

Der Anstieg der Relaxationsrate bei hohen Temperaturen und die beobachtete Frequenzabhängigkeit werden durch zwei weitere experimentelle Hinweise verständlich:

1) Die später erläuterten Leitfähigkeitsmessungen an reinem NaI ergeben für $\nu_{Na}$ einen Wert von $10^8\ s^{-1}$ bei etwa $620^oC$. Oberhalb $600^oC$ sollte demnach ein Relaxationsmaximum in NaI aufgrund dipolarer Wechselwirkungen auftreten. Die Größe des Anstieges ist allerdings ausschließlich hieraus nicht zu erklären, wie der Vergleich mit den zuvor angegebenen Werten für $(1/T_1)_d^*$ ergibt.
2) Die Linienbreitenmessungen an $^{127}I$ zeigten, daß infolge der Grundverunreinigung des NaI selbst in der nicht dotierten Substanz bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes

eine quadrupolare Verbreiterung des Signals auftritt, siehe Abb. 4.3.

Diese Quadrupolwechselwirkung oder die Überlagerung der unter 1) und 2) beschriebenen Effekte kann den experimentell beobachteten Verlauf der Relaxationsrate erklären.

Da ein Relaxationsmaximum in den $T_1$ Messungen von $^{23}Na$ in reinem NaI nicht beobachtet wird und die Größe der Beiträge dipolarer und quadrupolarer Relaxationsmechanismen nicht bestimmt werden kann, erlauben die $T_1$ Messungen an reinem NaI keine quantitativen Aussagen über die Sprungfrequenz $\nu_{Na}$ der Wirtskationen.

5.2.3.1 $T_1$ $^{23}Na$ in NaI mit $CdI_2$

Das Quadrupolmoment des Kerns $^{23}Na$ ermöglicht es, durch die Messungen von $T_1$ $^{23}Na$ Aufschluß über die Bewegungen von Gitterfehlern zu erhalten. In den $CdI_2$ dotierten Proben wird bei etwa 200°C ein Maximum der Relaxationsrate beobachtet, siehe Abb. 5.37, das aufgrund der bereits erläuterten Resultate (5.2.1.1 und 5.2.2.1) auf den Platzwechsel der Kationenleerstellen zurückgeführt werden kann.

Im Gegensatz zu den Linienbreitenmessungen jedoch zeigen die Ergebnisse der $T_1$ Messungen, daß bei etwa 200°C der Zusatz von $10^{-4}$ $CdI_2$ nicht vollständig eingebaut ist. Für NaI + $1 \cdot 10^{-4}$ $CdI_2$ bestimmt man bei langsamem Aufheizen $1/T_1 = 3{,}0\ s^{-1}$ bei 210°C, nach Tempern bei 450°C erhält man $1/T_1 = 3{,}15\ s^{-1}$. Auch die Konzentrationsabhängigkeit der Maximumstemperatur und die Höhe des Relaxationsmaximums deuten auf beschränkte Löslichkeit oder

Assoziation für $10^{-4}$ $CdI_2$ bei der Temperatur des Maximums hin:

| Dotierung | $T^*/^oC$ | $\Delta(1/T_1)^*/s^{-1}$ |
|---|---|---|
| $5\cdot10^{-5}$ $CdI_2$ | 192 | 1,52 |
| $1\cdot10^{-4}$ $CdI_2$ | 205 | 2,7 |

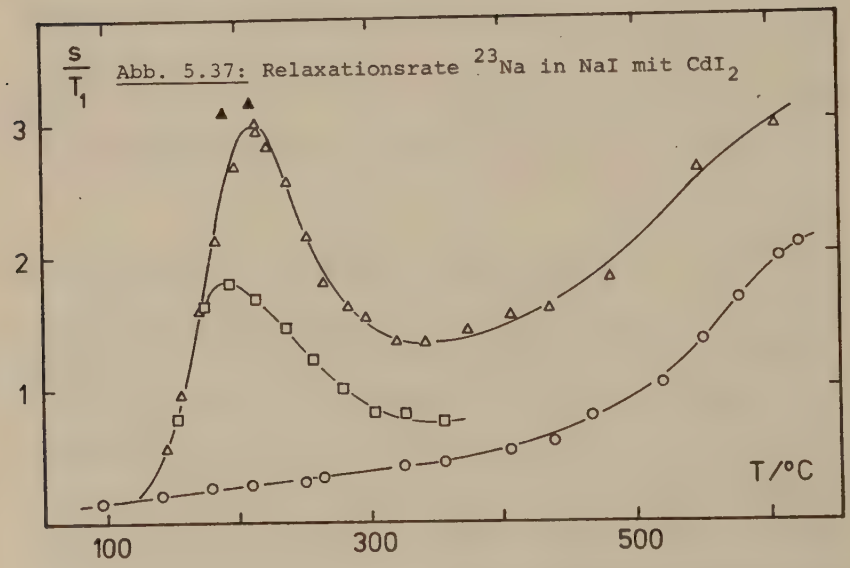



Abb. 5.37: Relaxationsrate $^{23}Na$ in NaI mit $CdI_2$

○ NaI, rein; □ $5\cdot10^{-5}$ $CdI_2$; △ $1\cdot10^{-4}$ $CdI_2$ (▲ nach Tempern)

Die Auftragung der Sprungfrequenzen $\nu_V$ in der Form $\lg\nu$ gegen $1/T$ zeigt daher keinen einheitlich linearen Verlauf, siehe Abb. 5.38. Aus den Aktivierungsenergien bestimmt man für beide Dotierungen:

$\Delta H_m$ = 0,65±0,1 eV und $Q_f$ = 0,2±0,1 eV.

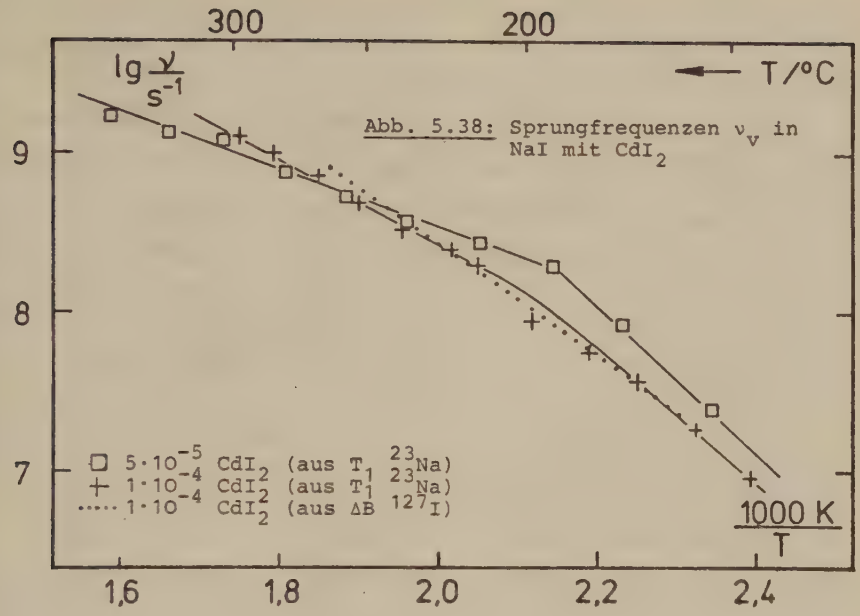



Abb. 5.38: Sprungfrequenzen $\nu_v$ in NaI mit $CdI_2$

$\Delta H_m$ stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem aus den Linienbreitenmessungen ermittelten Wert (vergleiche Tab. 5.10) überein, $Q_f$ ist die scheinbare Temperaturabhängigkeit der Fehlerkonzentration $[V'_{Na}]$. Ob diese durch Assoziations- und/oder Löslichkeitseffekte hervorgerufen wird, kann aus den vorliegenden Daten nicht geschlossen werden.

In Abb. 5.38 wurden zusätzlich die Ergebnisse der Linienbreitenmessungen an $^{127}I$ mit aufgenommen (...), um die gute Übereinstimmung der Resultate der verschiedenen Meßmethoden zu verdeutlichen.

### 5.2.3.2 $T_1$ $^{23}Na$ in NaI mit CuI

Die Relaxationsrate von $^{23}Na$ zeigt in den CuI dotierten NaI Proben bei etwa 400°C ein Maximum, siehe Abb. 5.39, das durch die Bewegung der $Cu^+$-Ionen hervorgerufen wird. Die maximalen Relaxationsraten und die Maximumstemperaturen sind in Tabelle 5.14 aufgeführt.

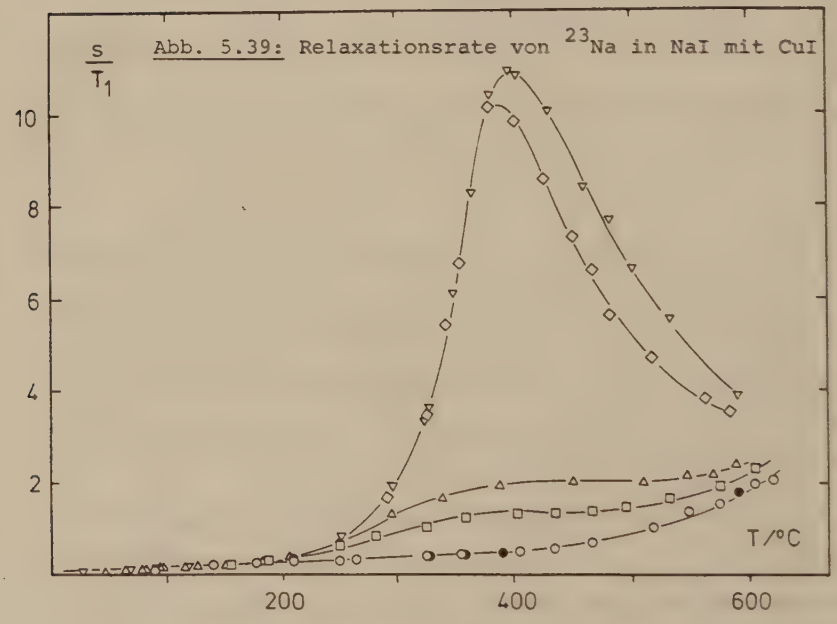



Abb. 5.39: Relaxationsrate von $^{23}Na$ in NaI mit CuI

○ NaI, ● mit $10^{-5}$ CuI, □ mit $4{,}5\cdot10^{-4}$ CuI, △ mit $9{,}8\cdot10^{-4}$ CuI
◇ mit $6{,}3\cdot10^{-3}$ CuI, ▽ mit $3{,}0\cdot10^{-2}$ CuI

Tabelle 5.14

| Dotierung | $T^*/^{\circ}C$ | $\Delta(1/T_1)^*/s^{-1}$ |
|---|---|---|
| $4{,}5\cdot10^{-4}$ CuI (C) | 400 | 0,7 |
| $9{,}8\cdot10^{-4}$ CuI (C) | 405 | 1,37 |
| $6{,}3\cdot10^{-3}$ CuI (B) | 395 | 9,2 |
| $3{,}0\cdot10^{-2}$ CuI (B) | 400 | 10,2 |

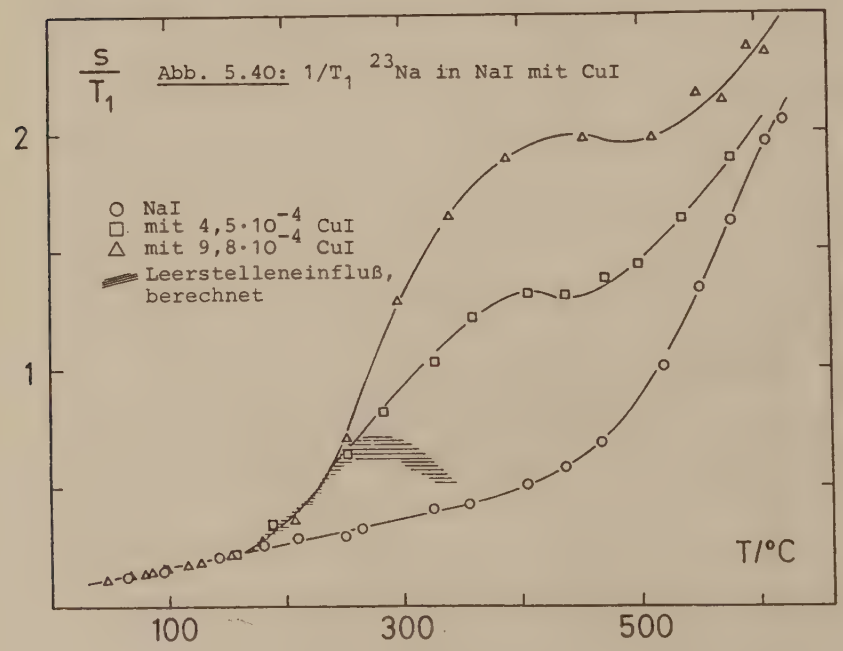
Die maximalen Relaxationsraten sind bis zu einer Konzentration von $6{,}3\cdot10^{-3}$ proportional zur CuI-Konzentration. Die Relaxationsrate in NaI + $1\cdot10^{-5}$ CuI weicht im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von der der reinen Substanz ab, siehe Abb. 5.39. Dies ist konsistent mit dem aus Tab. 5.14 ermittelten Verhältnis zwischen maximaler Relaxationsrate und Dotierungskonzentration, nach dem für einen Zusatz von $10^{-5}$ CuI eine Erhöhung der Relaxationsrate um ca. 0,01 $s^{-1}$ erwartet wird. Der Vergleich der in Tab. 5.14 aufgeführten Daten mit den Resultaten der Linienbreitenmessungen an $^{127}I$ zeigt die gute Konsistenz der Werte aus den verschiedenen Meßmethoden.

Bei der Bestimmung der Sprungfrequenzen $\nu_{Cu}$ aus den Relaxationsmaxima in NaI mit CuI müssen die Resultate der $T_1$ Messungen von $^{23}Na$ an den $CdI_2$-dotierten Proben berücksichtigt werden:

1) die Bewegung der Leerstellen erzeugt ein Maximum der Relaxationsrate von $^{23}Na$. Aus den Linienbreitenmessungen an $^{23}Na$ kann die Konzentration der $Cu^+$-Ionen auf Zwischengitterpositionen und damit die durch den Zusatz erzeugte Kationenleerstellenkonzentration bestimmt werden, siehe Tabelle 5.12. Diese ist bis $10^{-3}$ CuI unterhalb 300°C nahezu

unabhängig von der Dotierungskonzentration und beträgt $(9,3\pm0,5)\cdot10^{-6}$ bei 200°C, für 250°C bestimmt man $(3,3\pm0,5)\cdot10^{-5}$.

Die Ergebnisse der $T_1$ Messungen in NaI mit $CdI_2$ zeigten, daß für diese Konzentrationen bereits eine Erhöhung der Relaxationsrate gegenüber der reinen Substanz hervorgerufen wird, siehe Abb. 5.37. Eine entsprechende Erhöhung der Relaxationsrate muß demnach auch in den Proben mit CuI-Zusatz auftreten, auch wenn sie experimentell nicht getrennt von dem Relaxationsmaximum der Kupferbewegung beobachtet wird. Aus den bereits vorgestellten Daten kann der Einfluß der



Leerstellenbewegung auf die Relaxationsrate in NaI mit CuI abgeschätzt werden, siehe die Abbn. 5.30 und 5.37. Der Effekt wirkt sich für die niedrigen CuI-Dotierungen am stärksten aus. In Abb. 5.40 sind daher die experimentellen Werte für $1/T_1$ $^{23}Na$ in diesen Proben zusammen mit dem berechneten Einfluß der Leerstellenbewegung dargestellt.

2) Die $^{23}Na$ $T_1$ Messungen in NaI mit $CdI_2$ zeigen, daß bei hohen Temperaturen die Relaxationsrate in den dotierten Proben nicht wieder auf den Wert der reinen Substanz abfällt, siehe Abb. 5.37. Auch dieser Effekt muß bei der Bestimmung von $\nu_{Cu}$ berücksichtigt werden.

Verfährt man wie zuvor beschrieben, so ergibt sich aus den $T_1$ Messungen an $^{23}Na$ die in der Abb. 5.41 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz $\nu_{Cu}$. Mit in die Zeichnung aufgenommen wurden die Ergebnisse der Linienbreitenmessungen an $^{127}I$ (schraffiert). Die Übereinstimmung der Resultate der beiden verschiedenen Meßverfahren ist gut, die $T_1$ Messungen erfassen jedoch nur einen geringeren Temperaturbereich als die Messungen an $\Delta B$ $^{127}I$. Daher werden die aus den $T_1$ Messungen bestimmten Sprungfrequenzen $\nu_{Cu}$ nicht weiter ausgewertet. Anstelle dessen wird auf die bereits aufgeführten Daten aus $\Delta B$ $^{127}I$ (Tab. 5.13) verwiesen.

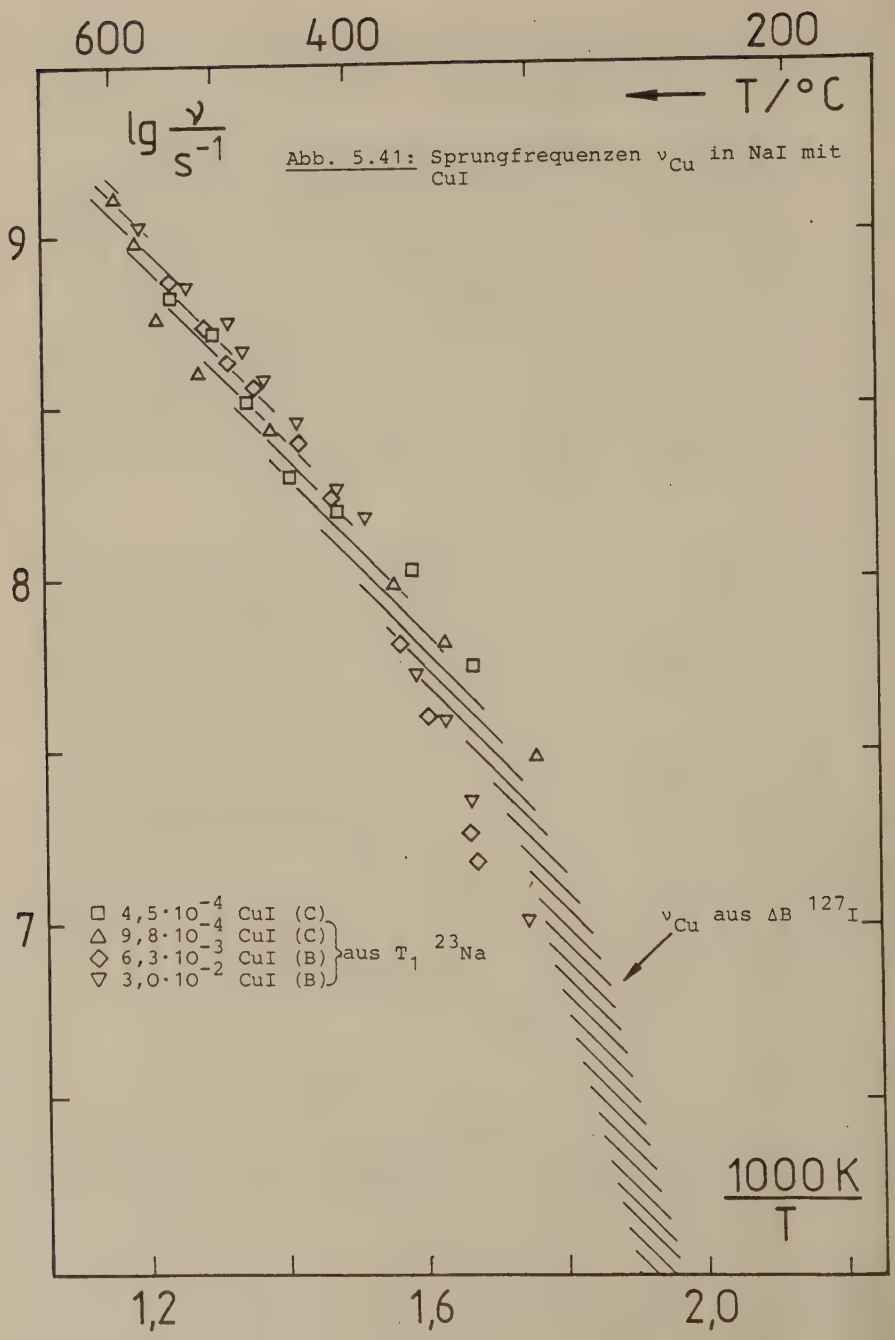



Abb. 5.41: Sprungfrequenzen $\nu_{Cu}$ in NaI mit CuI

### 5.2.4 $T_1$ $^{127}I$ in NaI mit CuI

In den mit CuI dotierten NaI Proben wurde die Spin-Gitter-Relaxationszeit von $^{127}I$ (I=5/2) bestimmt. Ausführliche Beschreibungen über das Relaxationsverhalten von Kernen mit einem Kernspin I=5/2 liegen bislang in der Literatur nicht vor, vergleiche 2.3.6.2, so daß die Auswertung der Messungen weitgehend zu lediglich qualitativ gesicherten Aussagen führen kann.

Zusätzlich traten bei den Messungen von $T_1$ $^{127}I$ erhebliche meßtechnische Schwierigkeiten auf:

1) das Signal/Rausch-Verhältnis, das aus dem Freien Induktionsabfall des Signals bestimmt wird, ist sehr gering (typisch: 3).

2) in Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage für den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung, siehe Gl. (2.35):

$$M_z - M_z^o = M_z^o(\cos\theta - 1) \sum_{m=1}^{3} c_m \exp(-a_m t) ,$$

werden im gesamten Temperaturbereich stets drei Relaxationszeiten beobachtet, die im folgenden mit $T_{1\ \text{lang}}$, $T_{1\ \text{mittel}}$ und $T_{1\ \text{kurz}}$ bezeichnet werden. Infolge des geringen Signal/Rausch-Verhältnisses ist die Bestimmung der einzelnen Relaxationszeiten aus den Meßergebnissen mit einer großen Unsicherheit verbunden.

3) die aus den Messungen ermittelten Relaxationszeiten sind sehr kurz, oft kleiner als 100 µs. Sie sind damit von vergleichbarer Größenordnung wie die verwendeten Pulslängen. In solchen Fällen kann eine Verfälschung der Meßwerte durch apparative Beeinträchtigungen nicht mehr ausgeschlossen werden.

Aus den zuvor genannten Gründen werden im folgenden nur die wichtigsten Ergebnisse der $T_1$ $^{127}I$ Messungen aufgeführt. Immerhin zeigt sich, daß die aus diesen Messungen erhaltenen Informationen über den Platzwechsel der Teilchen in den Proben zumindest qualitativ mit denjenigen der bereits erläuterten Meßverfahren übereinstimmen.

Abb. 5.42 zeigt die Temperaturabhängigkeit der reziproken Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_{1\ lang}$ in NaI mit CuI verschiedener Vorbehandlung für eine Meßfrequenz von 10 MHz. In der reinen

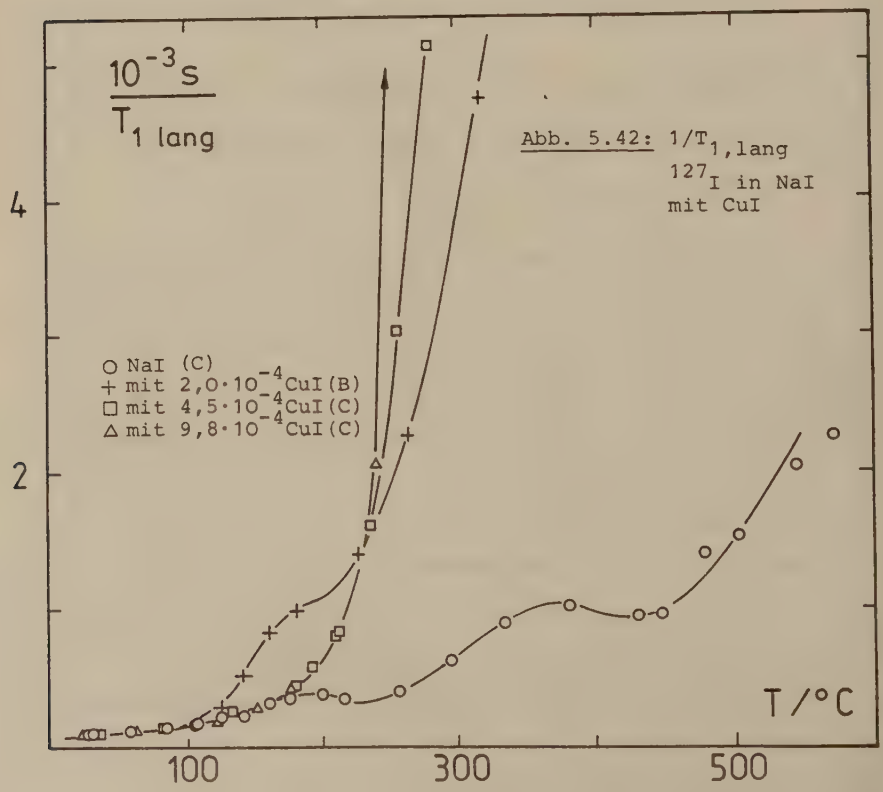



Abb. 5.42: $1/T_{1,lang}$ $^{127}I$ in NaI mit CuI

Probe deutet sich unterhalb 200°C das Leerstellenmaximum an. Dies zeigt die im Vergleich zu den bisher beschriebenen Meßverfahren extreme Empfindlichkeit der $T_1$ Messungen an $^{127}I$. Bei etwa 370°C zeigt sich in der reinen Substanz ein weiteres Relaxationsmaximum. Aufgrund der bereits erläuterten Resultate der anderen Meßverfahren erwartet man für diese Temperatur ein Relaxationsmaximum infolge der Bewegung von $Cu^+$-Ionen im Zwischengitter. Vergleicht man die Höhe des Maximums in der reinen Substanz mit dem Effekt, den die Dotierungen mit CuI hervorrufen, siehe Abb. 5.42, so kann das Auftreten des Maximums durch die bereits in der reinen Probe vorliegende Konzentration an Kupfer ($<1{,}2\cdot10^{-6}$, siehe 4.7) erklärt werden.

Bedeutsam ist die Beobachtung, daß in der HI-behandelten Probe (NaI + $2\cdot10^{-4}$ CuI) wesentlich mehr Leerstellen vorhanden sind als in den höher dotierten Proben mit sublimierter Grundsubstanz. Dies bestätigt noch einmal experimentell den Reinigungseffekt der Sublimation gegenüber der HI-Behandlung.

Der Anstieg der Relaxationsrate in den dotierten Proben bei Temperaturen oberhalb 200°C wird mit Hilfe der bereits ermittelten Daten ($\Delta B$ $^{127}I$, $T_1$ $^{23}Na$) auf ein Relaxationsmaximum infolge der Bewegung der $Cu^+$-Ionen zurückgeführt. Hierfür spricht auch die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit von $1/T_1$ $^{127}I$, siehe Abb. 5.42.

### 5.2.5 Leitfähigkeitsmessungen an NaI und Vergleich mit bereits vorliegenden Meßergebnissen

Die bisher erläuterten Kernresonanzmessungen an NaI führen lediglich für Temperaturen zwischen 150 und 350 °C zu quantitativen Aussagen über den Platzwechsel der Wirtskationen ($\Delta B\ ^{23}Na$, siehe Abb. 5.25). Um die Information auf einen größeren Temperaturbereich auszudehnen, wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Da in der Literatur bereits wiederholt über Leitfähigkeitsmessungen an NaI berichtet wurde, siehe die später folgende Tab. 5.15, bietet sich hiermit gleichzeitig die Möglichkeit, die Konsistenz der eigenen Messungen mit externen Referenzen zu überprüfen.

Die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen für zwei nicht dotierte Proben verschiedener Vorbehandlung sind in Abb. 5.43 wiedergegeben (Meßpunkte), die durchgezogenen Kurven wurden der Literatur entnommen (Kostopoulos, 1980; Schmidt, 1968). Der Vergleich der eigenen Werte mit den Literaturdaten zeigt noch einmal, wie stark der Platzwechsel in NaI vom Vorhandensein von Oxid/Hydroxid-Verunreinigungen beeinflußt wird. Die Übereinstimmung zwischen den Resultaten an der HI-behandelten Probe und der Messung von Kostopoulos, die zu den sorgfältigsten Arbeiten an NaI zählt, ist sehr gut. Auch die Angaben über den Gehalt an mehrwertigen Fremdionen entsprechen sich weitgehend: diese Arbeit 4,5 ppm, Kostopoulos 3,1 ppm.

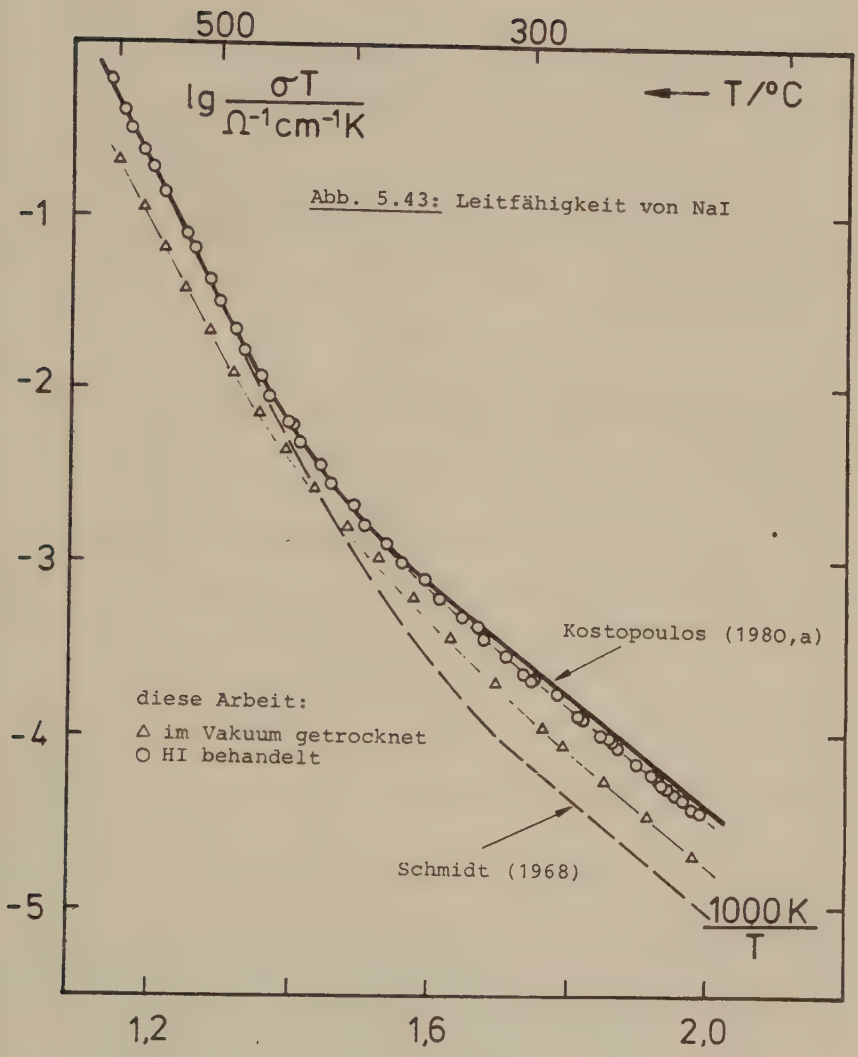



Abb. 5.43: Leitfähigkeit von NaI

Die Leitfähigkeit der nur getrockneten Probe ist im gesamten Temperaturbereich um etwa den Faktor 1,7 niedriger als die des HI-behandelten Materials. Noch niedriger liegen die Werte von Schmidt (1968) für den Fremdfehlordnungsbereich, dessen Proben an Luft hergestellt wurden. Wie bei den Resultaten der Kernresonanzmessungen spiegelt auch hier das Vorhandensein von Oxiden und komplexierten Fremdionen eine scheinbar größere Reinheit (kleinere Leitfähigkeit im Fremdfehlordnungsbereich) vor.

In den letzten Jahren haben sich einige Arbeitsgruppen intensiv mit der Aufklärung der Platzwechselprozesse in NaI beschäftigt. Die der Literatur entnommenen Daten für $\Delta H_m$ und $\Delta H_S$ sind in der folgenden Tabelle 5.15 zusammen mit den eigenen Werten nach Bestimmungsmethoden geordnet in chronologischer Reihenfolge aufgeführt.

Tab. 5.15 Platzwechsel- und Fehlordnungsparameter für NaI

| $\Delta H_m$ ($Na^+$) eV | $\Delta H_S$ eV | Methode | Autor |
|---|---|---|---|
| 0,65 | 1,58 | Leitfähigkeit | Schmidt (1968)[o] |
| 0,78 | 1,46 | Leitfähigkeit | Pershits (1970)[o] |
| 0,47 | 2,27 | Leitfähigkeit | Hoodless (1971,b) |
| 0,57 | 1,84 | Leitfähigkeit | Kostopoulos (1975) |
| 0,6 | 2,02 | Leitfähigkeit | Kostopoulos (1977) |
| 0,58 | 2,0 | Leitfähigkeit | Kostopoulos (1980,a) |
| 0,60 | 2,08 | Leitfähigkeit | diese Arbeit |
| 0,45 | 2,3 | Kernresonanz | Hoodless (1971,c) |
| 0,59 | - | Kernresonanz | diese Arbeit |
| 0,6 | 2,02 | Tracer | Kostopoulos (1977) |
| 0,58 | 2,0 | Tracer | Kostopoulos (1980,a) |
| 0,56 | - | dielektr. Verlust | Dryden (1957) |
| $\geq$ 0,54 | - | dielektr. Verlust | Dryden (1978) |
| 0,55 | 1,97 | Hall-Effekt | Hukku (1974) |
| 0,59 | - | Ionenthermostrom | Kostopoulos (1980,b) |

[o] Die Substanzen für diese Messungen wurden an Luft hergestellt, woraus die deutlich abweichenden Werte dieser Autoren resultieren dürften. Die eigenen Messungen zeigen (Abb. 5.43) für die getrocknete Probe im Eigenfehlordnungsbereich eine niedrigere und im Fremdfehlordnungsbereich eine höhere Aktivierungsenergie als für die HI-behandelte Substanz. Daraus folgt für das getrocknete Material ein höherer Wert für $\Delta H_m$ sowie ein deutlich zu niedrigerer für $\Delta H_S$.

Aus den in Tab. 5.15 zitierten Leitfähigkeits- und Tracermessungen geht übereinstimmend hervor, daß in NaI die Kationen die weitaus beweglicheren Teilchen sind und daß im gesamten Temperaturbereich in guter Näherung gilt: $t^+ = 1$. Kostopoulos konnte aus dem Vergleich seiner Messungen zeigen, daß der Platzwechsel von $Na^+$ ausschließlich über einzelne Leerstellen im Kationenteilgitter erfolgt.
Für solch einen einfachen Fall lassen sich mit Hilfe der Nernst-Einstein-Beziehung

$$D_\sigma = \frac{k}{N^+ e^2} \sigma T$$

und

$$D_\sigma = \frac{1}{6} \nu_+ l^2 \qquad (5.24)$$

aus den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen direkt die mittleren Sprungfrequenzen $\nu_{Na}$ berechnen. Damit wird ein quantitativer Vergleich zwischen den aus den Kernresonanz- und den Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Sprungfrequenzen möglich.

Die Ergebnisse eines solchen Vergleiches sind in Abb. 5.44 dargestellt. Als Sprunglänge für den Platzwechsel über Leerstellen wurde benutzt $l=a_o/\sqrt{2}$, der Kernresonanzkorrelationsfaktor wurde bereits bei der Auswertung der Kernresonanzmessungen berücksichtigt, siehe 5.1.1.1.
Der Vergleich der beiden Messungen an reinem NaI zeigt, daß trotz der Berücksichtigung der größeren Streuung für die Kernresonanzmessung die aus den Linienbreitenmessungen bestimmten Sprungfrequenzen stets höher als diejenigen aus der Leitfähig-

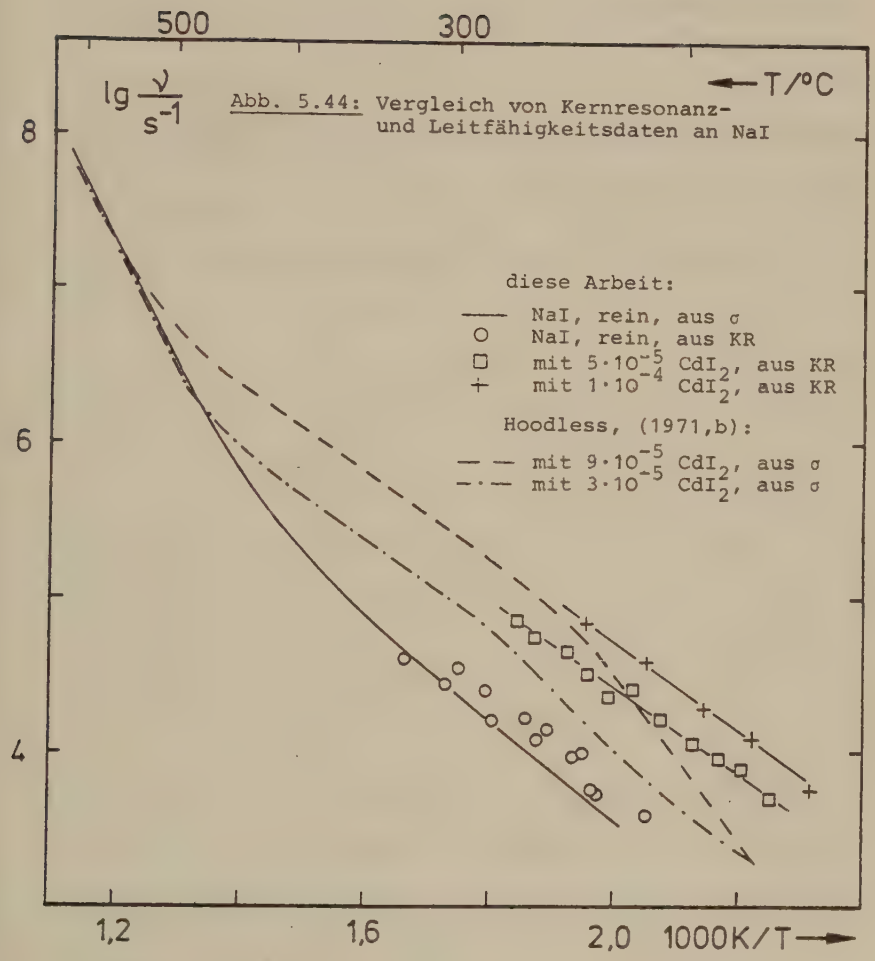



Abb. 5.44: Vergleich von Kernresonanz- und Leitfähigkeitsdaten an NaI

keitsmessung sind, im Mittel gilt: $\nu_{Na}(KR)/\nu_{Na}(\sigma) \approx 1{,}4$. Diese Diskrepanz wird auf die Unsicherheit zurückgeführt, mit der aus Linienbreitenmessungen korrekte Absolutwerte für Sprungfrequenzen angegeben werden können. Der Unterschied der Sprungfrequenzen um einen Faktor 1,4 ist dabei nicht ungewöhnlich (Reininghaus, 1980). Die Erklärung der Diskrepanz durch die Annahme eines anderen Platzwechsels der $Na^+$-Ionen als die Bewegung über Kationenleerstellen würde zum einen den bisherigen Ergebnissen widersprechen (siehe Tab. 5.15), zum anderen zu einer noch höheren Diskrepanz führen (beispielsweise $\nu(KR)/\nu(\sigma) \approx 3$ für $l=a_o/2$).

Die aus den $^{23}Na$-Linienbreitenmessungen an NaI mit verschiedenen Konzentrationen an $CdI_2$ ermittelten Sprungfrequenzen schliessen in ihren Absolutwerten sehr gut an die aus den Leitfähigkeitsmessungen von Hoodless (1971,b) berechneten an, siehe Abb. 5.44. Während jedoch die Kernresonanzmessungen für Temperaturen zwischen 160 und 260°C noch eindeutig den Fremdfehlordnungsbereich wiedergeben, lassen die Ergebnisse der Leitfähigkeit darauf schließen, daß bei diesen Temperaturen bereits merklich Assoziations- und/oder Löslichkeitseffekte auftreten. Für diese Diskrepanz sind zwei Deutungen naheliegend:

- der Übergang zwischen Fremdfehlordnungs- und Assoziationsbereich, der in den Messungen von Hoodless bei recht hohen Temperaturen (etwa 250°C für $9 \cdot 10^{-5}$ $CdI_2$) stattfindet, deutet auf eine hohe Verunreinigung dieser Proben hin. Die Messungen von Hoodless wurden an lediglich getrocknetem Material durchgeführt. Die Autoren berichten selbst (Hoodless, 1971,a)

von einer schlechten Reproduzierbarkeit ihrer Ergebnisse für tiefe Temperaturen.

- die Messungen der Linienverschmälerung sind möglicherweise nicht in der Lage, zwischen 'freien' und assoziierten Leerstellen zu unterscheiden. Dies wurde bereits ausführlich in Abschnitt 5.1.4.2 diskutiert. Die beobachtete Größenordnung der Diskrepanz zwischen den Leitfähigkeits- und Kernresonanzmessungen spricht jedoch gegen letztere Möglichkeit als alleinige Ursache der Abweichung, dies um so mehr, als in den höher dotierten Kernresonanzproben sehr wohl Assoziationserscheinungen beobachtet wurden.

### 5.2.6 Diffusion von $Cu^+$ in NaI

Die aus den Leitfähigkeitsmessungen an NaI ermittelten Sprungfrequenzen ermöglichen den direkten Vergleich der mittleren Platzwechselfrequenzen von $Na^+$- und $Cu^+$-Ionen. Da die aus den Linienbreitenmessungen an $\Delta B$ $^{127}I$ bestimmten Sprungfrequenzen $\nu_{Cu}$ weitgehend unabhängig von der Vorbehandlung der Substanz und der Dotierungskonzentration sind, siehe Abb. 5.35, wurde in Analogie zum Vorgehen für LiI das Verhältnis $\nu_{Cu}/\nu_{Na}$ auf die Sprungfrequenz $\nu_{Na}$ in der reinen Substanz bezogen. Die Ergebnisse des Vergleiches sind in Abb. 5.45 dargestellt. Das Verhältnis $\nu_{Cu}/\nu_{Na}$ beträgt maximal 820 bei 320°C und sinkt zu höheren Temperaturen hin ab, $\nu_{Cu}/\nu_{Na}$ = 25 bei 600°C.

Die Diffusion von $Cu^+$ in NaI wurde bereits mit einer optischen Meßmethode verfolgt (Chan, 1975). Übereinstimmend mit den Ergebnissen dieser Arbeit beobachtet Chan eine schnelle Diffusion von $Cu^+$-Ionen, die er durch zwei nicht näher bezeichnete Zwischengittermechanismen deutet. In der folgenden Tabelle werden die eigenen Ergebnisse mit den Resultaten von Chan verglichen.

| $Cu^+$-Diffusion in NaI | Chan (1975) | diese Arbeit |
|---|---|---|
| $E_a$, tiefe Temperaturen | 1,00 eV | 1,5-1,75 eV |
| $E_a$, hohe Temperaturen | 0,65 eV | 0,61 eV |
| Übergangstemperatur | 350°C | 360-380°C |

Vergleicht man jedoch die Absolutwerte für $\nu_{Cu}$, so ergeben sich aus der Arbeit von Chan auch für den Hochtemperaturbereich stets Werte (nach Gl. (5.24) mit $l=a_o/2$ berechnet), die um etwa eine

Größenordnung über den eigenen Angaben für $\nu_{Cu}$ liegen. Diese Diskrepanz ist durch die Unsicherheit des Kernresonanzkorrelationsfaktors oder durch die Annahme eines anderen Platzwechselprozesses als einer direkten Zwischengitterdiffusion des Kupferions nicht zu erklären.

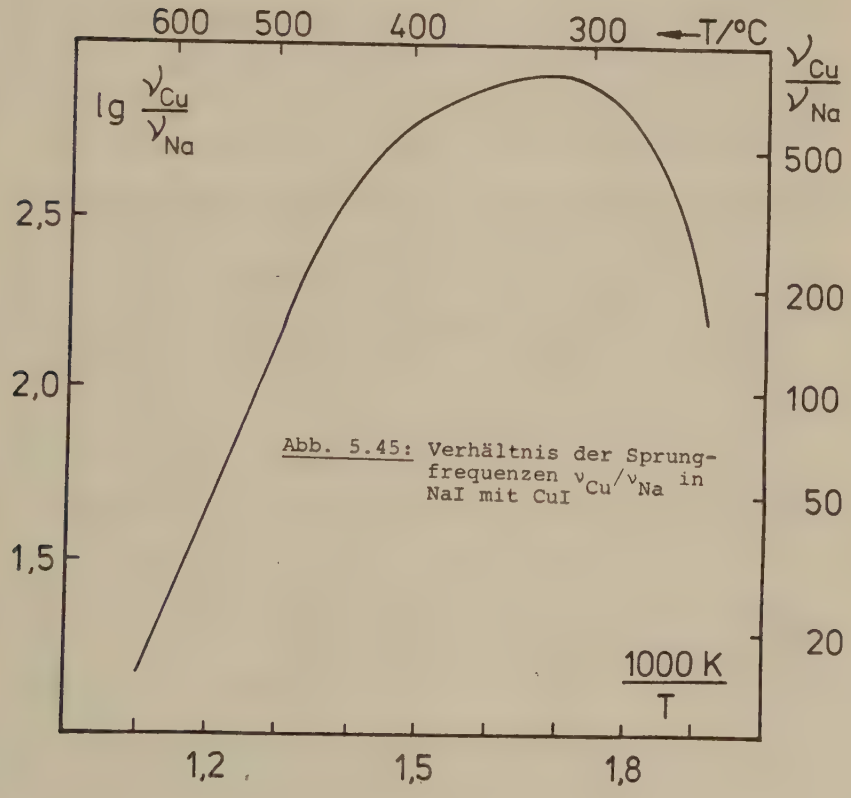



Abb. 5.45: Verhältnis der Sprungfrequenzen $\nu_{Cu}/\nu_{Na}$ in NaI mit CuI

Für ein ähnliches System, $Cu^+$ in LiBr, war es in jüngster Zeit möglich (Schäfgen, 1982), die Ergebnisse von Kernresonanz-, Tracer- und Leitfähigkeitsmessungen an Proben gleicher Herstellungsweise zu vergleichen. Der Vergleich zeigte, daß nur die Tracermessungen den gesamten Diffusionsprozeß wiedergeben, während Leitfähigkeit oder Kernresonanz jeweils nur unterschiedliche Teilaspekte des Platzwechsels erfassen, deren Summe mit den Resultaten der Tracermessungen übereinstimmt. Ein ähnlicher Fall kann für $Cu^+$ in NaI nicht ausgeschlossen werden.

Allerdings wurden von Chan (1975) oft Diffusionsprofile beobachtet, die deutlich von einem Gauss'schen Verlauf abwichen. Nach Schäfgen (1982) treten solche Profile häufig auf, wenn das Kupfer in metallischer Form auf den Wirtskristall aufgebracht wird und eine schnelle Oberflächendiffusion stattfindet. Die Nichtbeachtung dieses Effekts kann zu Fehlern von 1-2 Größenordnungen in der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten führen.

### 5.2.7 Zusammenfassung der Resultate für NaI

Für den Zusatz von $CdI_2$ wird ein substitutioneller Einbau der $Cd^{2+}$-Ionen auf Positionen des Kationenteilgitters vorgeschlagen. Die durch erzeugte Erhöhung der Kationenleerstellenkonzentration erhöht die mittlere Platzwechselfrequenz der Wirtskationen (Abb. 6.26) und führt in $\Delta B$ $^{127}I$ (Abb. 6.32) und $T_1$ $^{23}Na$ (Abb. 5.37) zu deutlichen Relaxationsmaxima infolge der Bewegung der Kationenleerstellen. Aus den Linienbreitenmessungen an $\Delta B$ $^{127}I$ kann abgeleitet werden, daß die Sprungfrequenz der $Cd^{2+}$-Ionen erst in der Nähe des Schmelzpunktes einen Wert von $10^8$ $s^{-1}$ erreicht und damit der der Wirtskationen vergleichbar wird.

Der Vergleich von Kernresonanz- und Leitfähigkeitsmessungen an NaI und NaI mit $CdI_2$ zeigt sowohl die gute Konsistenz der Resultate beider Meßverfahren (Abb. 5.44) als auch die gute Übereinstimmung der eigenen Ergebnisse mit bereits vorliegenden Daten (Tab. 5.15).

Weiter geht aus dem Vergleich der beiden Meßverfahren hervor, wie wichtig die restlose Entfernung von Oxid/Hydroxid-Verunreinigungen aus den Proben zur Erzielung korrekter Ergebnisse ist. Die zur Säuberung von NaI angewandten Verfahren sind in Kapitel 4 ausführlich dargestellt, der Einfluß auf die Meßergebnisse wird an den entsprechenden Stellen im Text zu den Messungen an NaI vorgestellt.

Die Linienbreitenmessungen an NaI mit CuI ergeben, daß der Einbau von $Cu^+$ zum Teil ins Zwischengitter erfolgt. Für NaI +

$4{,}5 \cdot 10^{-4}$ CuI steigt der Anteil $[Cu_i^{\cdot}]/c_o$ von 2 % bei 200°C auf 10,5 % bei 280°C (Tab. 5.12).

In den Messungen an $\Delta B$ $^{127}I$ (Abb. 5.34), $T_1$ $^{23}Na$ (Abb. 5.39) und $T_1$ $^{127}I$ (Abb. 5.42) zeigt sich der schnelle Platzwechsel der $Cu^+$-Ionen. Die Sprungfrequenz der $Cu^+$-Ionen ist nahezu unabhängig von der Dotierungskonzentration und im gesamten erfaßten Temperaturbereich deutlich höher als die der Wirtskationen. Das Verhältnis $\nu_{Cu}/\nu_{Na}$ beträgt maximal etwa 800 bei 320°C (Abb. 5.45).

Die Beobachtung, daß in NaI mit CuI eine schnelle Diffusion von $Cu^+$-Ionen im Zwischengitter stattfindet, stimmt mit den Resultaten einer optischen Messung von Chan (1975) überein. Die unterschiedlichen Angaben über die Sprungfrequenzen der $Cu^+$-Ionen (5.2.6) lassen zur endgültigen Klärung des Platzwechselprozesses jedoch die Anwendung weiterer Meßverfahren, beispielsweise Tracermessungen, angebracht erscheinen.

Die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen $\nu_{Cu}$ zeigt einen Hoch- und einen Tieftemperaturbereich mit deutlich unterschiedlichen Aktivierungsenergien (Abb. 5.35), deren Auftreten auf die Temperaturabhängigkeit der Fehlerkonzentration zurückgeführt wird.

Im folgenden sind die aus den eigenen Messungen ermittelten Platzwechsel- und Fehlordnungsparameter noch einmal zusammengefaßt:

$$\Delta H_m^{Na} = 0{,}59 \pm 0{,}03 \text{ eV} \quad ; \quad \Delta H_s = 2{,}08 \pm 0{,}1 \text{ eV}$$

$$\Delta H_m^{Cu} = 1{,}10 \pm 0{,}15 \text{ eV} \quad ; \quad Q_f = 0{,}50 \pm 0{,}15 \text{ eV} \; .$$

## 5.3 Kalium-, Rubidium- und Cäsiumiodid

Um die Übersicht über die Gruppe der Alkaliiodide zu vervollständigen, wurde der Einfluß einer Dotierung mit CuI auf den Platzwechsel auch für die höheren Homologen untersucht. Die Messungen an KI, RbI und CsI beschränken sich dabei auf Breitlinien-Kernresonanzexperimente an hoch dotierten Proben, durch die der Dotierungseinfluß auf die Linienverschmälerung der Kationenabsorption (Ausnahme: KI) und das eventuelle Auftreten eines Relaxationsmaximums der Linienbreite von $^{127}I$ überprüft wird. Erschwert wurden die Messungen dadurch, daß die Kationenisotope der höheren Homologen sämtlich nicht so gut mit der Kernresonanz zu erfassen sind wie $^{7}Li$ oder $^{23}Na$, siehe Tab. 2.1.

Die Untersuchungen an KI, RbI und CsI wurden an Proben mit sorgfältig im Vakuum getrockneter Grundsubstanz und gefriergetrocknetem CuI (siehe Kapitel 4) durchgeführt. Die Trocknung der Substanzen wurde als ausreichend betrachtet, da

- die Hygroskopizität von KI, RbI und CsI im Vergleich zu derjenigen von LiI und NaI gering ist, und
- der Einfluß der einzelnen Vorbehandlungen zumindest auf die Linienbreite von $^{127}I$ sehr geringfügig ist, siehe Abb. 5.34.

### 5.3.1 Kaliumiodid

Die Durchführung von Linienbreitenmessungen am Kationkern $^{39}K$ war aufgrund der geringen Kernresonanzempfindlichkeit dieses Isotops, vergleiche Tab. 2.1, nicht möglich.

Abb. 5.46 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von $^{127}I$ in reinem KI und in KI + $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ CuI. Die Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmter statischer Linienbreite, $\Delta B^{o}_{exp}$ = 0,75 Gauss und der für reine Dipolwechselwirkungen berechneten, $\Delta B^{o}_{ber.}$ = 0,8 Gauss, siehe Tab. 2.3, deutet darauf hin, daß quadrupolare Beiträge zur statischen Linienbreite vernachlässigbar sind.

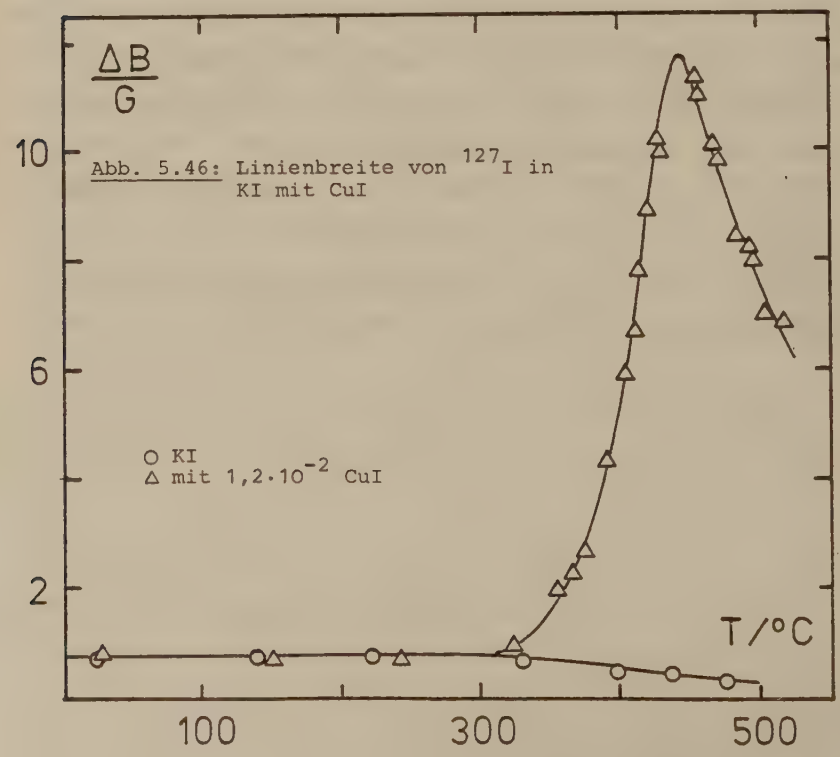



Abb. 5.46: Linienbreite von $^{127}I$ in KI mit CuI

Die Linienbreite von $^{127}I$ der dotierten Probe zeigt ein ausgeprägtes Relaxationsmaximum ($T^* = 445\ ^{o}C$, $\Delta(\Delta B)^* = 11,6$ Gauss). Dieses Maximum wird durch einen schnell diffundierenden Gitterfehler hervorgerufen, dessen Sprungfrequenz im gesamten erfaßten Temperaturbereich um etwa 3 Größenordnungen höher als die der Wirtskationen ist, siehe Abb. 5.47. Die Sprungfrequenz der $K^+$-Ionen wurde nach einer Leitfähigkeitsarbeit von Chandra (1970) berechnet. Die abgebildeten Werte $\nu_K$ beziehen sich auf eine Grundverunreinigung von 6 ppm an Kationenleerstellen (siehe 4.7) und berücksichtigen den Beitrag der Anionen zur Leitfähigkeit.

Bei dem schnell diffundierendem Gitterfehler in KI + $1,2 \cdot 10^{-2}$ CuI handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um $Cu^+$-Ionen. Die Analogie zu den bereits erläuterten Resultaten für mit CuI dotiertes LiI und NaI deutet darauf hin, daß ein Teil der $Cu^+$-Ionen auch in KI Zwischengitterpositionen besetzt, wenngleich eine direkte experimentelle Absicherung hierfür nicht vorliegt.

Die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz $\nu_{Cu}$ zeigt zwei lineare Bereiche mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien, siehe Abb. 5.47, aus denen sich die Bewegungsenthalpie $\Delta H_m$ des $Cu^+$-Ions und die scheinbare Temperaturabhängigkeit $Q_f$ der Fehlerkonzentration ergeben (vergleiche 5.1.4.5):

$E_a$ (HT) = 0,66 $\pm$ 0,05 eV  $E_a$ (TT) = 1,16 $\pm$ 0,08 eV

$\Delta H_m^{Cu}$ = 0,91 $\pm$ 0,13 eV  $Q_f^{Cu}$ = 0,25 $\pm$ 0,13 eV

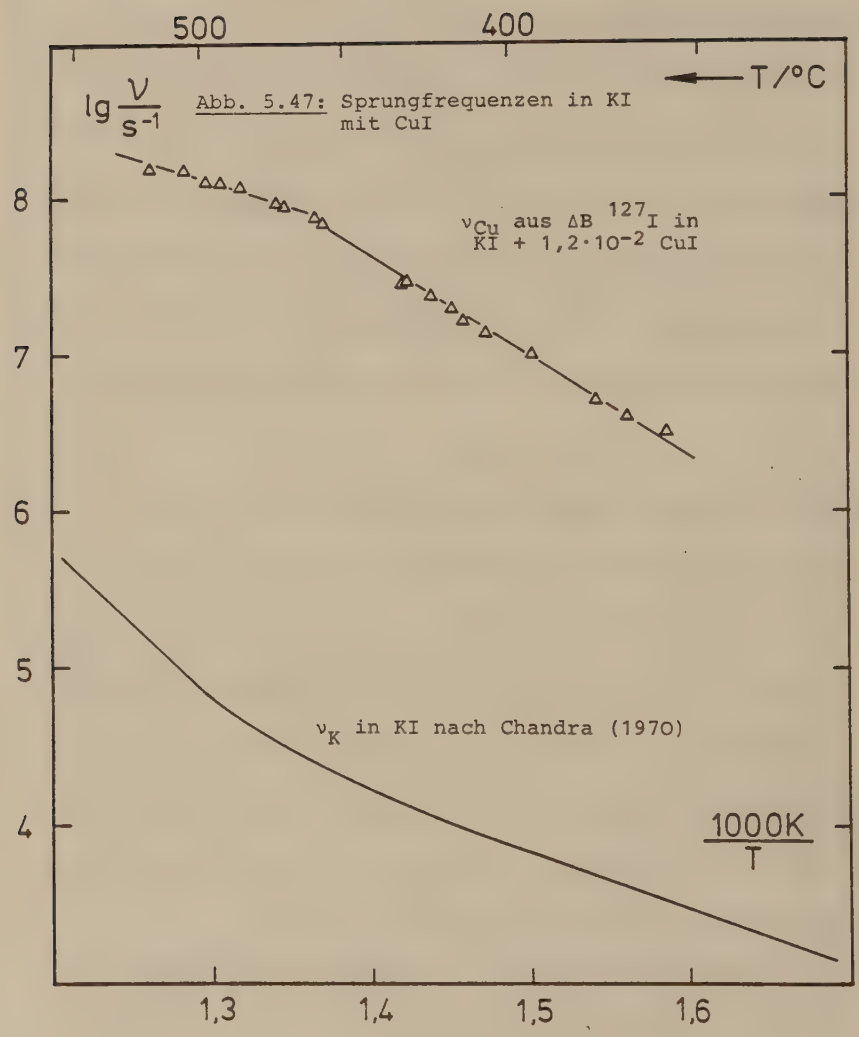



Abb. 5.47: Sprungfrequenzen in KI mit CuI

Im Gegensatz zu den Resultaten an LiI und NaI ergibt sich für KI auch aus der Linienverschmälerung von $\Delta B$ $^{127}I$ kein Hinweis auf die Sprungfrequenz der Wirtskationen:

In der reinen Substanz verschmälert die Linie zwischen 330 und 500 °C von 0,75 auf 0,25 Gauss. Die Linienverschmälerung ist bei 500 °C noch nicht abgeschlossen, konnte jedoch infolge apparativer Bedingungen, siehe 3.1, nicht zu höheren Temperaturen verfolgt werden. Da der Beitrag der Wechselwirkung zwischen den Kerndipolen von Anionen und Kationen aufgrund des geringen magnetogyrischen Verhältnisses von $^{39}K$, siehe Tab. 2.1, weniger als 10 % der Gesamtlinienbreite ausmacht, ist die Linienverschmälerung von $^{127}I$ in der reinen Substanz mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Bewegung der $I^-$-Ionen zurückzuführen. Ein Beitrag durch den Platzwechsel der Kaliumionen wäre nur durch Quadrupoleffekte zu erklären, die jedoch infolge der zuvor erläuterten Übereinstimmung von $\Delta B^{o}_{exp.}$ und $\Delta B^{o}_{ber.}$ vernachlässigbar sind.

Aus der Linienverschmälerung von $\Delta B$ $^{127}I$ schätzt man für die Sprungfrequenz der Anionen ab: $\nu_I \approx 3 \cdot 10^3\ s^{-1}$ bei 450 °C. Dieser mit der Kernresonanz bestimmte Wert ist deutlich größer als die Angabe $\nu_I \approx 8{,}5 \cdot 10^2\ s^{-1}$ für 450 °C, die man aus einer Extrapolation der Computeranpassung, die Chandra (1970) für seine Leitfähigkeitsmessungen durchführt, erhält. Die Sprungfrequenz $\nu_K$ der Kationen bei dieser Temperatur beträgt nach Chandra etwa $2{,}4 \cdot 10^4\ s^{-1}$.

### 5.3.2 Rubidiumiodid

Für die Kernresonanzmessungen an den Kationen in Proben mit RbI stehen zwei Isotope, $^{85}Rb$ und $^{87}Rb$, zur Verfügung. Trotz der, verglichen mit $^{85}Rb$, um mehr als eine Größenordnung höheren Kernresonanzempfindlichkeit des Isotops $^{87}Rb$, siehe Tab. 2.1, führten Linienbreitenmessungen an $^{87}Rb$ nicht zu einem Signal-Rausch Verhältnis der Absorption, das eine quantitative Auswertung der Signale erlaubte. Der gleiche Effekt zeichnete sich ebenfalls bei orientierenden Impulsmessungen ($T_1$) an RbBr-Proben ab. Zum Teil dürfte die geringe Isotopenhäufigkeit von $^{87}Rb$ (Tab. 2.1) dafür verantwortlich sein.

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von $^{85}Rb$ in reinem und in mit CuI dotiertem RbI ist in Abb. 5.48 wiedergegeben. In der reinen Substanz verschmälert die Linie oberhalb 300 $^{o}C$ in einer Stufe von 0,95 G auf die geringe Restlinienbreite von 0,1 G bei etwa 500 $^{o}C$. Dies deutet darauf hin, daß die Verschmälerung auf die Bewegung der $Rb^{+}$-Ionen zurückzuführen ist, und daß in diesem Temperaturbereich gilt: $\nu_{Rb} > \nu_{I}$. Die Dotierung mit $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ CuI verschiebt die Linienverschmälerung um im Mittel 60 $^{o}C$ zu tieferen Temperaturen. Daraus folgt, daß zumindest ein Teil der $Cu^{+}$-Ionen ins Zwischengitter eingebaut wird.

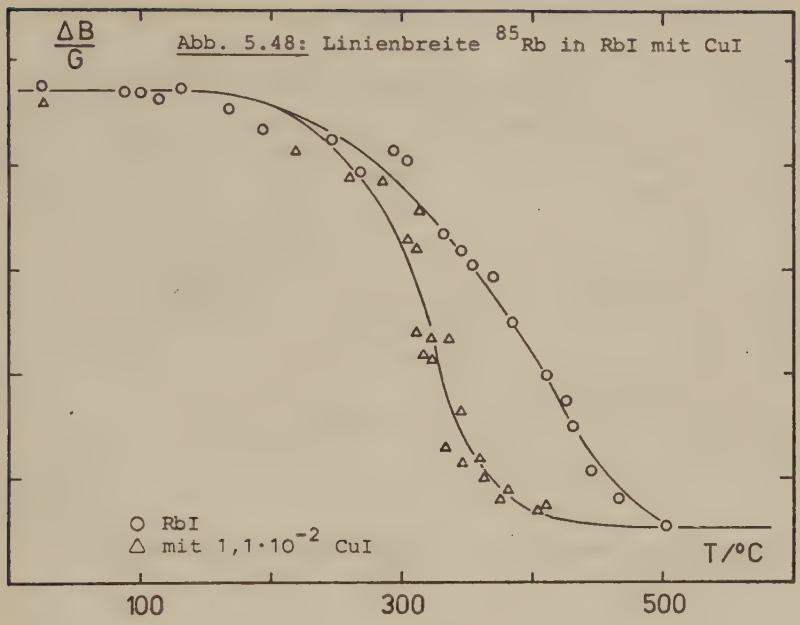



Abb. 5.48: Linienbreite $^{85}Rb$ in RbI mit CuI

Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta B$ $^{127}I$ in RbI und RbI + $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ CuI ist in Abb. 5.49 dargestellt. In der reinen Probe tritt, wie bei den Messungen an $^{85}Rb$, oberhalb etwa 350 °C eine Verschmälerung der Linie ein. Die Linienbreite der dotierten Substanz zeigt ein Linienbreitenmaximum: $T^* = 445$ °C und $\Delta(\Delta B)^* = 3{,}2$ Gauss.

In Abb. 5.50 ist die aus den Linienbreitenmessungen bestimmte Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen der $Cu^+$-Ionen und der Wirtskationen aufgetragen. Im gesamten, von den Messungen an $^{127}I$ überstrichenen Temperaturbereich ist die Sprungfrequenz der $Cu^+$-Ionen wesentlich höher als die der $Rb^+$-Ionen.

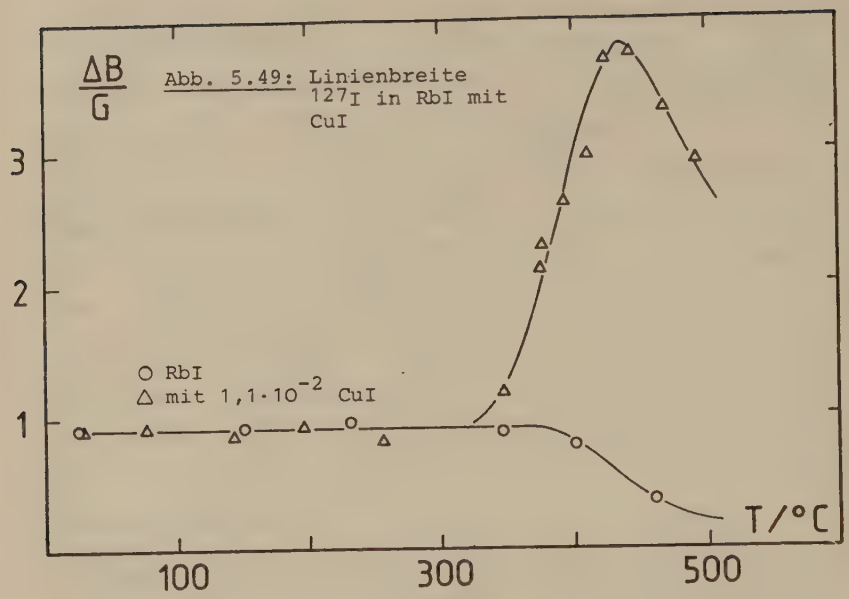



Abb. 5.49: Linienbreite $^{127}I$ in RbI mit CuI

Das Verhältnis $\nu_{Cu}/\nu_{Rb}$ beträgt bei 330 °C etwa $10^3$ und steigt auf Werte über $10^4$ bei Temperaturen oberhalb 450 °C an. Damit ist für RbI das Verhältnis der Sprungfrequenzen von $Cu^+$-Ionen und Wirtskationen in der Reihe von LiI nach RbI am größten.

Aus der Erhöhung der $Rb^+$-Sprungfrequenz durch den Zusatz von CuI kann die durch die Dotierung erzeugte Kationenleerstellenkonzentration abgeschätzt werden. Dazu sei vorausgesetzt, daß die auch in der reinen Substanz vorhandene Konzentration an Kationenleerstellen etwa der analytisch nachgewiesenen Grundverunreinigung mit mehrwertigen Kationen entspricht. Dies ist für LiI und NaI

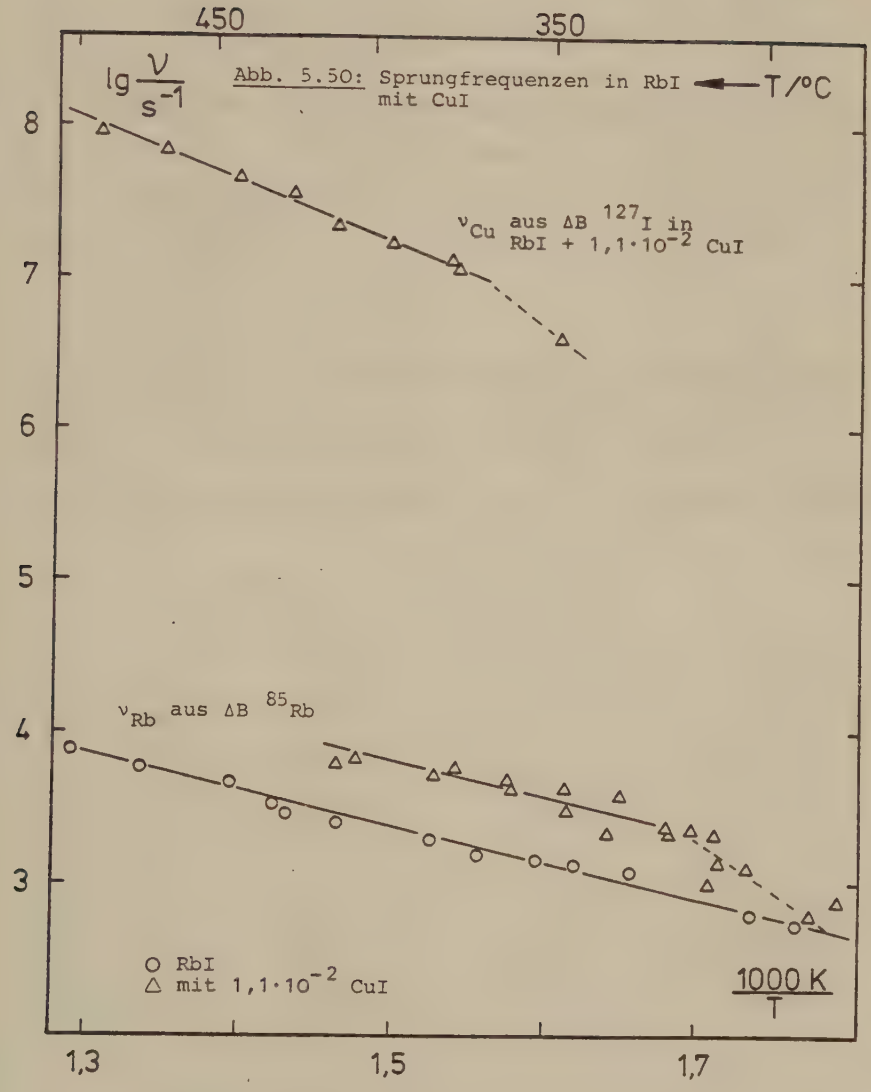



Abb. 5.50: Sprungfrequenzen in RbI mit CuI

näherungsweise erfüllt. Dann erhält man für RbI + $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ CuI: $[Cu_i^{\cdot}] \approx 10^{-5}$ bei 300 °C und $[Cu_i^{\cdot}] \approx 3 \cdot 10^{-5}$ bei 370 °C.

Als Aktivierungsenergie für die Sprungfrequenz der Kationen erhält man aus der Kernresonanzmessung an $^{85}Rb$ in der reinen Substanz 0,49 eV. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Wert für die Schwellenenthalpie der Bewegung der $Rb^+$-Ionen überein (0,49 eV), der in einer jüngeren Leitfähigkeitsarbeit (Sastry, 1978) bestimmt wurde.

Die Aktivierungsenergie für die Bewegung der $Cu^+$-Ionen läßt sich nur recht unsicher bestimmen, da sich der Tieftemperaturbereich in der Arrheniusauftragung für die Sprungfrequenzen $\nu_{Cu}$ nur andeutungsweise zeigt. Aus einer Abschätzung erhält man:

$\Delta H_m(Cu) = 0{,}90 \pm 0{,}15$ eV.

### 5.3.3 Cäsiumiodid

Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von $^{133}Cs$ in reinem CsI und in CsI + $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ CuI ist in Abb. 5.51 wiedergegeben. Bei Temperaturen oberhalb 200 °C verschmälert die Linie in einer Stufe von 1,15 G auf 0,1 G bei 370 °C. Ein Einfluß der Dotierung mit CuI auf die Linienbreite von $^{133}Cs$ kann nicht festgestellt werden.

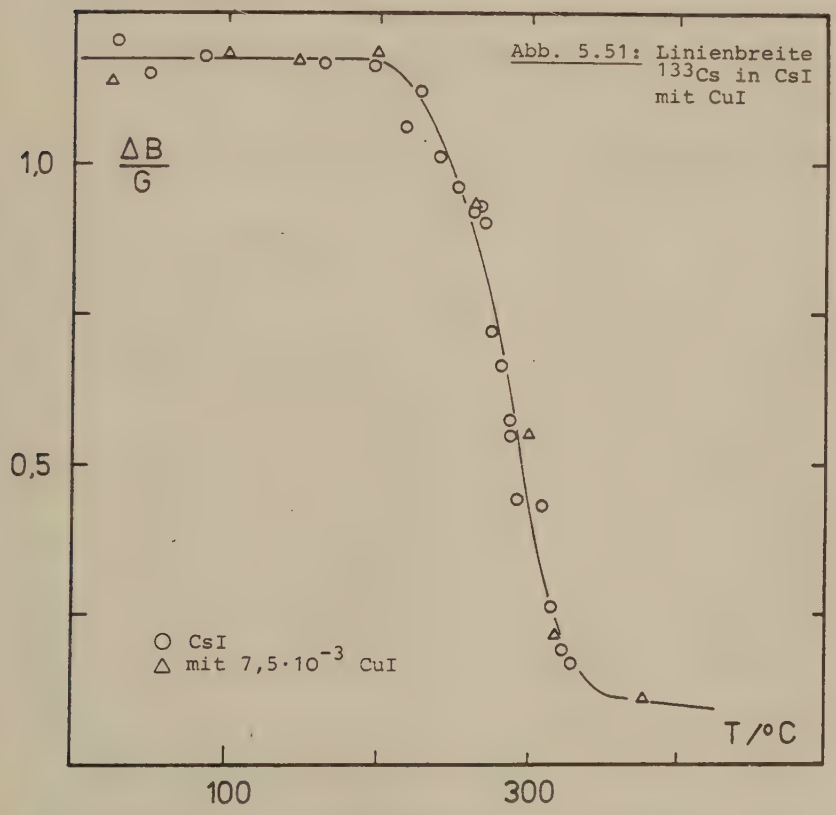



Abb. 5.51: Linienbreite $^{133}Cs$ in CsI mit CuI

In Abb. 5.52 ist die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von $^{127}I$ in den CsI-Proben wiedergegeben. Wie bei den Messungen an $^{133}Cs$ ergibt sich auch hier im Bereich der Linienverschmälerung kein Unterschied zwischen reiner und dotierter Substanz. In beiden Proben tritt oberhalb 200 °C eine Verschmälerung von $\Delta B$ $^{127}I$ in einer Stufe auf. Die Restlinienbreite beträgt 0,35 G bei 350 °C.

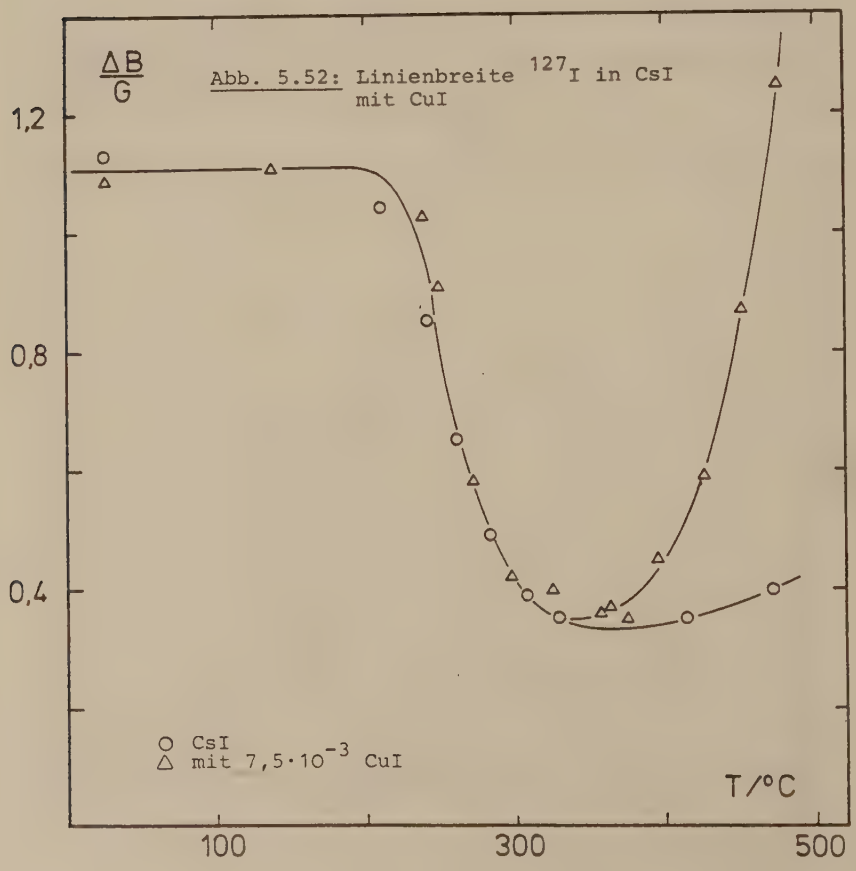



Abb. 5.52: Linienbreite $^{127}I$ in CsI mit CuI

Aus dem fehlenden Einfluß der Dotierung auf die Linienverschmälerungen von $^{133}Cs$ und $^{127}I$ würde man ableiten, daß in CsI $Cu^+$-Ionen nicht in einem merklichen Ausmaß ins Zwischengitter eingebaut werden. Zudem deutet auch der Anstieg von $\Delta B$ $^{127}I$ in der dotierten Substanz nicht auf einen schnellen Platzwechsel eines Gitterfehlers hin:

- das Linienbreitenmaximum in CsI + $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ CuI wird erst oberhalb 500 °C erwartet, siehe Abb. 5.52.
- ebenfalls in der reinen Probe tritt bei hohen Temperaturen ein schwach ausgeprägter Anstieg der Linienbreite ein.

Im folgenden wird erläutert, warum aus den Kernresonanzmessungen an CsI keine eindeutigen Aussagen über die Sprungfrequenzen der Gitterbausteine oder den Einbau der $Cu^+$-Ionen abgeleitet werden können:

Die Linienbreite von $^{133}Cs$ verschmälert zwischen 200 und 370 °C in einer Stufe auf die geringe Restlinienbreite von 0,1 G, siehe Abb. 5.51. Daraus sollte folgen: $\nu_{Cs} > \nu_I$ für $200 < T/°C < 370$, da nur in diesem Fall die Beiträge von $\tau_{CsCs}$ und $\tau_{CsI}$ zur Linienbreite gleichermaßen mit steigender Temperatur abnehmen.

Die Linienbreite von $^{127}I$ verschmälert in beiden Proben zwischen 200 und 350 °C in einer Stufe auf 0,35 G, siehe Abb. 5.52. Da die 2. Momente für die Wechselwirkungen I-I und I-Cs annähernd gleich sind (Tab. 2.3), steht dieser Linienbreitenverlauf im Gegensatz zu der Annahme $\nu_{Cs} > \nu_I$ aus $\Delta B$ $^{133}Cs$. Für den Fall nämlich, daß die Anionen gegenüber den Kationen als ortsfest anzusehen sind, sollte die Restlinienbreite von $^{127}I$ etwa 0,8 G

betragen. Die berechnete Restlinienbreite ist damit um mehr als den Faktor 2 größer als die experimentell beobachtete von 0,35 G, die zudem noch durch quadrupolare Beiträge des Hochtemperaturanstiegs verbreitert wird.
Aufgrund dieser Diskrepanz kann aus den Kernresonanzmessungen keine eindeutige Aussage über das Verhältnis der Sprungfrequenzen der Gitterbausteine im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 °C abgeleitet werden. Da damit gerechnet werden muß, daß in diesem Temperaturbereich gilt: $\nu_{Cs} \approx \nu_I$, besteht die Möglichkeit, daß ein Einbau von $Cu^+$-Ionen ins Zwischengitter nicht zu einer signifikanten Verschiebung der Linienverschmälerung führt.

Auch die Angaben, die in der Literatur über den Platzwechsel in CsI vorliegen, zeigen kein einheitliches Bild. In Tabelle 5.16 sind einige der Literatur entnommene Daten über die Fehlordnungsparameter $\Delta H_m^{Cs}$, $\Delta H_m^I$ und $\Delta H_S$ für CsI zusammengestellt. Zusätzlich werden die Aktivierungsenergien, die bei den jeweiligen Messungen beobachtet wurden, mit aufgeführt.

Einigkeit herrscht in der Literatur lediglich darüber, daß in CsI eine Fehlordnung vom Schottky-Typ vorliegt, und daß der Platzwechsel der Gitterbausteine über Leerstellen erfolgt. Nach Lynch (1960) sollen in CsI im Gegensatz zu den anderen Alkaliiodiden die Anionen die beweglicheren Teilchen sein. Verläßliche Daten über die Sprungfrequenzen der Gitterbausteine in CsI stehen jedoch nicht zur Verfügung, siehe Tab. 5.16.

Tab. 5.16 Vorliegende Meßergebnisse zum Platzwechsel in CsI

| $\Delta H_m^{Cs}$ eV | $\Delta H_m^{I}$ eV | $\Delta H_S$ eV | $E_a$(eV) für T = ... $^oC$ | | Autor | Methode |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 340 - 500<br>0,87 eV | 530 - 600<br>1,37 eV | Harpur (1955), | Leitfähigkeit |
| 0,58 | 0,27 | 1,9 | < 480<br>1,25 eV | 480 - 595<br>1,43 eV | Lynch (1960), | Leitfähigkeit, Tracer |
| | | | 200 - 420<br>1,33 | 420 - 520<br>1,6 | Ecklin (1964) | Leitfähigkeit |
| | | 0,78 | 200 - 420<br>1,1 | 420 - 520<br>1,49 | Besson (1962) | Leitfähigkeit |
| 0,67 | | 2,14 | 150 - 300<br>0,4 - 1,1 | 300 - 550<br>1,37 | Hoodless (1968) | Leitfähigkeit |
| 0,573 | | 1,828 | | | Nadler (1973) | Leitfähigkeit |
| ≈ 0,6 | | | | | Varotsos (1974) | Leitfähigkeit diel. Verl. |
| | | | 200 - 350<br>0,9 | | diese Arbeit | Kernresonanz |

In Abb. 5.53 ist die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenzen dargestellt, die man anhand der BPP-Theorie (Bloembergen, 1948), siehe 2.3.2, aus der Linienverschmälerung von $\Delta B$ $^{133}Cs$ in der reinen und der dotierten Probe erhält. Die Aktivierungsenergie beträgt für beide Substanzen 0,9 eV. Zur Auswertung wurde aufgrund des Linienbreitenverlaufs von $^{133}Cs$, siehe Abb. 5.51, angenommen, daß gilt: $\nu_{Cs} > \nu_I$. Infolge der zuvor erläuterten Unbestimmtheiten über den Platzwechsel in CsI kann nicht eindeutig angegeben werden, welchen Teilchen diese Sprungfrequenzen zuzuordnen sind und ob nur die Bewegung einer Teilchenart zur beobachteten Verschmälerung der Linie führt.

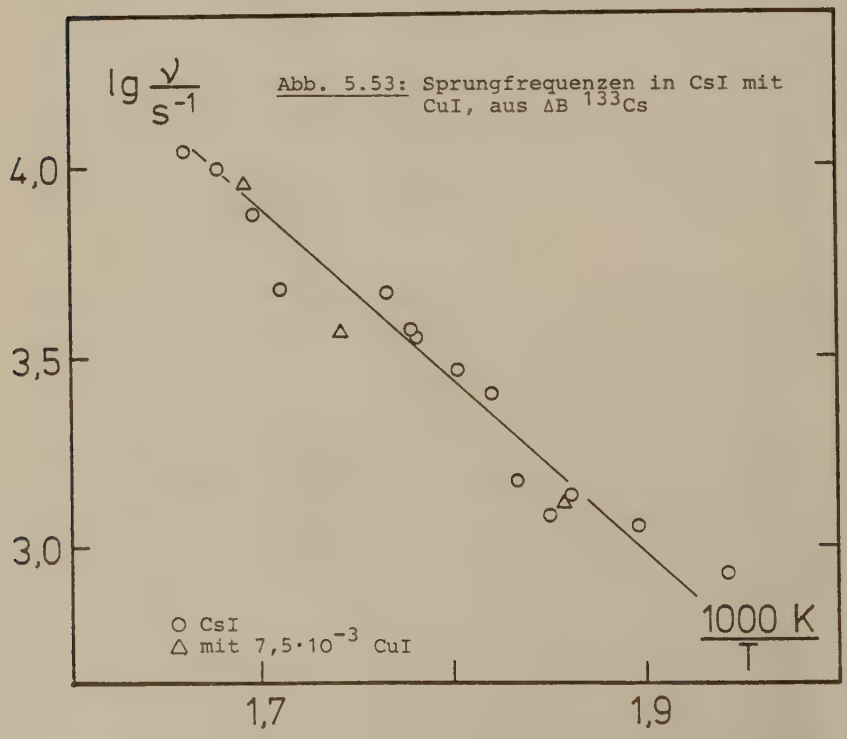



Abb. 5.53: Sprungfrequenzen in CsI mit CuI, aus $\Delta B$ $^{133}Cs$

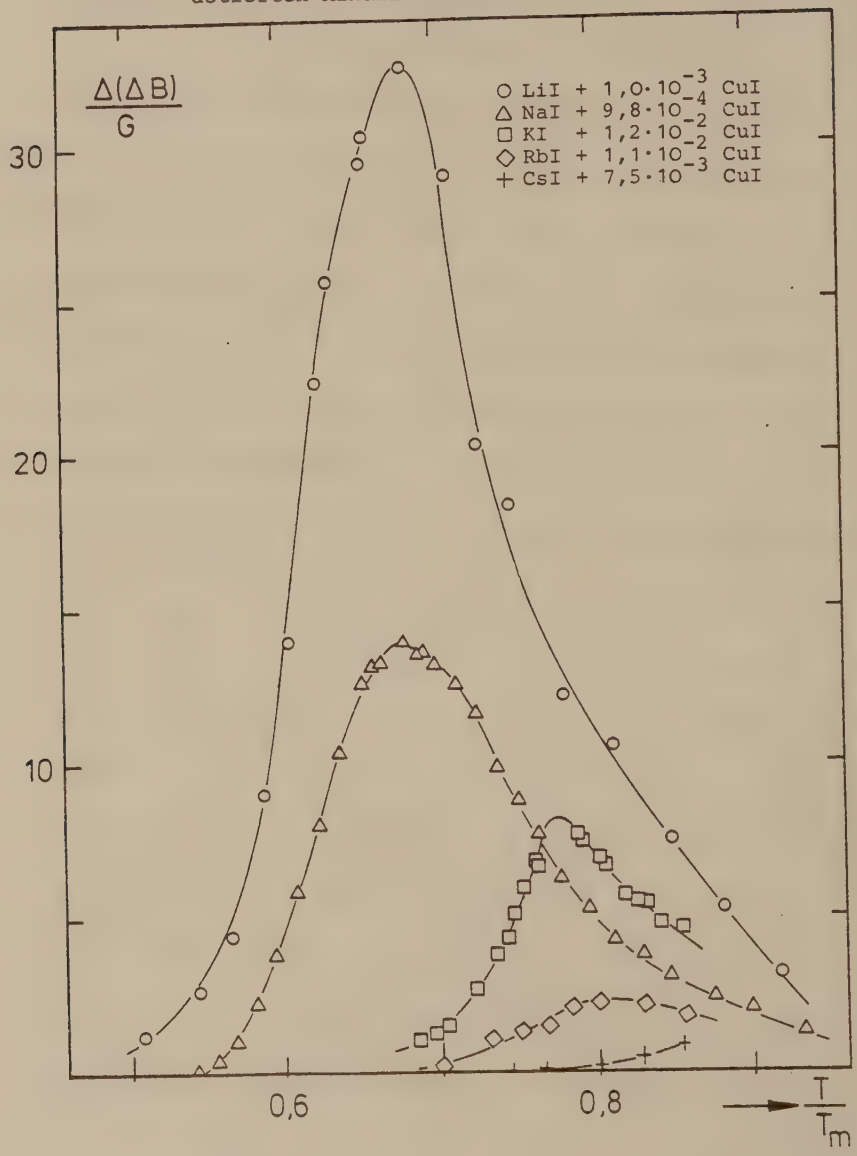
# 6 Schnelle Diffusion von $Cu^+$ in den Alkalihalogeniden

## 6.1 Vergleich der eigenen Resultate

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß $Cu^+$-Ionen in LiI und NaI zu einem erheblichen Teil ins Zwischengitter eingebaut werden und eine weitaus schnellere Diffusion als die Wirtskationen ausführen. Für KI und RbI sind die experimentellen Ergebnisse nicht so umfangreich, die Resultate der Linienbreitenmessungen an mit CuI dotiertem KI und RbI weisen jedoch auf ähnliche Verhältnisse auch in diesen Substanzen hin.
Für eine ungewöhnlich schnelle Diffusion von $Cu^+$ in CsI oder einen Einbau von $Cu^+$-Ionen ins Zwischengitter gibt es keine experimentellen Hinweise. Zudem können aus den Kernresonanzmessungen an CsI keine eindeutigen Angaben über die Sprungfrequenzen der Gitterbausteine abgeleitet werden.

Der schnelle Platzwechsel der $Cu^+$-Ionen in den Alkaliiodiden mit NaCl-Struktur zeigte sich experimentell direkt durch Linienbreitenmaxima der Anionenresonanz. In Abb. 6.1 sind die typischen Linienbreitenverläufe von $\Delta B$ $^{127}I$ für die CuI dotierten Alkaliiodide zusammen aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Temperaturskala auf die Schmelztemperatur der jeweiligen Wirtssubstanz bezogen: $T(K)/T_m(K)$. Alle Werte beziehen sich auf eine Meßfrequenz von 12 MHz. Die ursprünglichen Daten für KI, RbI und CsI wurden nach $\Delta(\Delta B)^* \sim 1/\omega$ umgerechnet. Zusätzlich wurde die Frequenzabhängigkeit der Maximumstemperatur $T^*$ berücksichtigt.

Abb. 6.1: Vergleich der Linienbreiten von $^{127}I$ in CuI dotierten Alkaliiodiden



Trotz der unterschiedlich hohen Dotierungen sind auffallende Trends in der Maximumshöhe und der Temperatur des Maximums zu beobachten: in der Reihe LiI → RbI sinkt die Höhe des Maximums, dabei verschiebt sich die reduzierte Temperatur $T^*/T_m$ zu höheren Werten. Die einzelnen Daten sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt:

| Tab. 6.1 | $\Delta(\Delta B)^*/G$ | $T^*/T_m$ |
|---|---|---|
| LiI + $1{,}0\cdot10^{-3}$ CuI | 32,6 | 0,68 |
| NaI + $9{,}8\cdot10^{-4}$ CuI | 13,7 | 0,68 |
| KI + $1{,}2\cdot10^{-2}$ CuI | 7,8 | 0,78 |
| RbI + $1{,}1\cdot10^{-2}$ CuI | 2,4 | 0,81 |

Die unterschiedlichen Linienbreiten der Maxima lassen sich qualitativ durch die jeweiligen (kleinstmöglichen) Abstände 'r' zwischen Meßkern $^{127}I$ und Gitterfehler $Cu_i^{\cdot}$ in den einzelnen Substanzen erklären. Für die Intensität der Quadrupolwechselwirkung gilt:

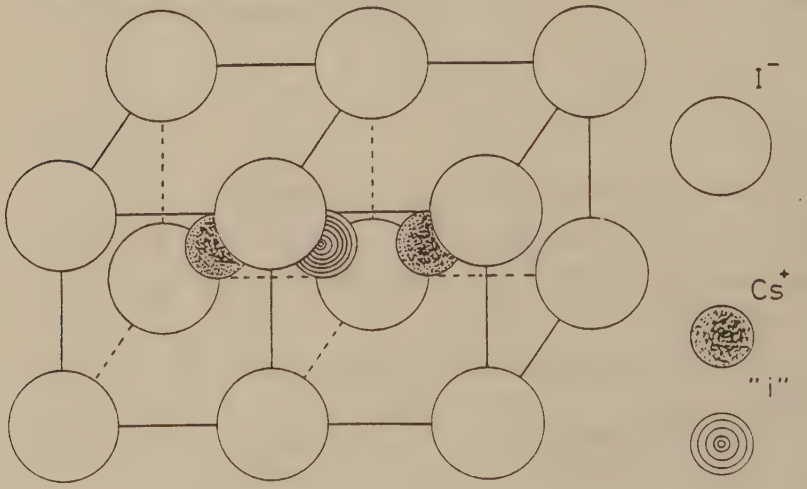
$$I_Q \sim \frac{[Cu_i^{\cdot}]\, z}{r^6}\, p^2$$

wobei z die Anzahl der Kernspins pro Elementarzelle ist. Die Werte für den Polarisationsfaktor $p = (2\varepsilon+3)/5\varepsilon$ mit $\varepsilon$ als Dielektrizitätskonstante des Kristalls wurden aus Angaben von Gast (1959) berechnet.
Zur weiteren Rechnung wurde für r in einem Gitter mit NaCl-Struktur angenommen

$$r_{(NaCl)} = \sqrt{3}\, a_o / 4 .$$

In CsI, das CsCl-Struktur besitzt, befindet sich der größte verfügbare Raum im Zwischengitter auf der Verbindungsachse zwischen 2 $Cs^+$-Ionen im Mittelpunkt der hierzu senkrecht stehenden Ebene aus 4 $I^-$-Ionen, siehe Abb. 6.2. Dieser Platz sei im folgenden für die CsCl-Struktur als Zwischengitterplatz bezeichnet. Damit ergibt sich für r in CsI: $r_{(CsCl)} = a_o / \sqrt{2}$.
Das für die verschiedenen Abstände r ermittelte Verhältnis der Quadrupol-Intensitäten ist in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die jeweiligen Temperaturen, bei denen die Linienbreitenmaxima experimentell auftreten. Die Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten wurden einer Arbeit von Trost (1963) entnommen. Die Aufweitung

Abb. 6.2: "Zwischengitterplatz" in der CsCl-Struktur



des Kristallgitters infolge der eingebauten Gitterfehler wurde aufgrund des mehr qualitativen Charakters der Betrachtung nicht berücksichtigt. Zudem dürfte dieser Effekt von untergeordneter Bedeutung sein. Der Einbau von 2,5 Molprozent $CaI_2$ in LiI beispielsweise verändert die Gitterkonstante um etwa den gleichen Wert wie eine Temperaturerhöhung von 20 auf 50 °C (Schlaikjer, 1971; Trost, 1963). Ebenfalls in Tab. 6.2 aufgenommen sind die experimentell bestimmten Maxima der Linienbreite von $^{127}I$, bezogen auf 12 MHz.

| Tab. 6.2 | $\Delta(\Delta B)^*$/G | relative Quadrupolintensität $I_Q$ für $T=T^*$ und $[Cu_i^\cdot] = 10^{-3}$ |
|---|---|---|
| LiI + $1{,}0\cdot10^{-3}$ CuI | 32,6 | 1,00 |
| NaI + $9{,}8\cdot10^{-4}$ CuI | 13,7 | 0,70 |
| KI + $1{,}2\cdot10^{-2}$ CuI | 7,8 | 0,44 |
| RbI + $1{,}1\cdot10^{-2}$ CuI | 2,4 | 0,35 |
| CsI + $7{,}5\cdot10^{-3}$ CuI | - | 0,17 |

Qualitativ zeigen die experimentellen und die berechneten Werte den gleichen Trend. Quantitativ ist die Abnahme der maximalen Linienbreiten in der Reihe LiI → RbI deutlich stärker als durch die Abschätzung erwartet; dies um so mehr, als die Dotierungskonzentrationen in KI und RbI um eine Größenordnung höher sind als in LiI und NaI. Allerdings stehen keine gesicherten Daten über die Löslichkeit von CuI in KI und RbI zur Verfügung. Die Linienbreitenmessungen an $^{85}Rb$ in der Probe RbI + $1{,}1\cdot10^{-2}$ CuI

(siehe 5.3.2) deuteten jedoch darauf hin, daß die Konzentration von $Cu_i^{\cdot}$ in RbI bei einer Temperatur von 445 °C deutlich geringer ist als in LiI oder NaI.
Vergleicht man die in Tab. 6.2 aufgeführten Trends von $\Delta(\Delta B)^*$ und $I_Q$ in der Reihe LiI → CsI, so muß aufgrund des niedrigen Wertes von $I_Q$ in CsI damit gerechnet werden, daß eine eventuelle schnelle Diffusion von $Cu^+$ in CsI möglicherweise nicht zu einer ausgeprägten Erhöhung der Linienbreite von $^{127}I$ führt, siehe auch Abb. 6.1.

## 6.2 Einfluß der sterischen Verhältnisse

Das Verhältnis der mittleren Sprungfrequenzen von $Cu^+$-Ionen und Wirtskationen steigt in der Reihe LiI → RbI drastisch an. Die entsprechenden Daten für $(\nu_{Cu}/\nu_{M^+})_{max.}$ sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Verständlich wird dieser Trend, wenn man bedenkt, daß der für das $Cu^+$-Ion verfügbare Raum im Zwischengitter in dieser Reihe anwächst. Im folgenden werden die Resultate einer qualitativen Abschätzung der sterischen Verhältnisse in den Alkaliiodiden nach dem Modell harter Kugeln angegeben.
In die Wahrscheinlichkeit, daß $Cu^+$ Platzwechselprozesse im Zwischengitter ausführt, gehen vornehmlich zwei räumliche Gesichtspunkte ein: zum einen die Möglichkeit für das $Cu^+$-Ion, einen Zwischengitterplatz zu besetzen und zum anderen die Platzverhältnisse bei der Bewegung im Zwischengitter. In Tab. 6.3 werden daher die Parameter $V_i/V_{Cu^+}$ und $F_i/F_{Cu^+}$ angegeben. Dabei ent-

spricht $V_i/V_{Cu^+}$ dem Verhältnis des nach dem harte Kugel-Modell zur Verfügung stehenden Zwischengitterraumes zum Platz, den das $Cu^+$-Ion beansprucht. Mit $F_i/F_{Cu^+}$ wird das Verhältnis zwischen der bei einer direkten Zwischengitterdiffusion kleinsten Durchtrittsfläche zur Fläche des sich bewegenden $Cu^+$-Ions bezeichnet.

Tab. 6.3 Vergleich von $\nu_{Cu}/\nu_M$ mit den Raumverhältnissen in den Alkaliiodiden

| | $(\nu_{Cu}/\nu_M)_{max.}$ | $V_i/V_{Cu^+}$ | $F_i/F_{Cu^+}$ |
|---|---|---|---|
| LiI | $4{,}5\cdot10^1$ | 0,14 | 0,11 + 0,13 |
| NaI | $8{,}2\cdot10^2$ | 0,39 | 0,61 |
| KI | $3{,}2\cdot10^3$ | 1,02 | 0,89 |
| RbI | $1{,}2\cdot10^4$ | 1,45 | 0,96 |
| CsI | - | 0,22 | 0,41 |

Die Angaben über die Gitterkonstanten und die Ionenradien wurden Tab. 4.1 entnommen. Da sich in LiI die Ionenradien der Anionen berühren, folgen für LiI zwei voneinander getrennte Räume, durch die sich ein ins Zwischengitter eingebautes $Cu^+$-Ion bewegen kann, siehe Tab. 6.3.

Wie erwartet, zeigt Tab. 6.3 eine eindeutige Korrelation zwischen dem Platzangebot im Zwischengitter und der Schnelligkeit des $Cu^+$-Platzwechsels in den einzelnen Iodiden (bezogen auf $\nu_{Cu}/\nu_{M^+}$). Aus der Abschätzung der rein räumlichen Verhältnisse geht allerdings nicht hervor, warum in CsI nicht ebenfalls eine schnelle Diffusion des $Cu^+$-Ions im Zwischengitter erfolgen sollte.

Mehr als eine qualitative Übereinstimmung des Trends in der Reihe LiI → RbI ist jedoch mit dem einfachen Modell harter Kugeln nicht zu erzielen. Die Unzulänglichkeit dieses einfachen Ansatzes wird besonders deutlich im Fall des LiI, wo aus der rein sterischen Betrachtung eher die Unmöglichkeit einer Diffusion von $Cu^+$ im Zwischengitter folgen sollte. Für LiI jedoch ist der experimentelle Nachweis der Zwischengitterdiffusion von $Cu^+$ am zuverlässigsten.

Betrachtet man anstelle der Verhältnisse $\nu_{Cu}/\nu_M$ die absoluten Werte der Sprungfrequenzen in den einzelnen Verbindungen, so ergibt sich, daß $\nu_{Cu}$ in LiI den höchsten Wert annimmt, siehe Abb. 6.3. Aus der Abbildung geht weiter hervor, daß sich die Sprungfrequenzen der $Cu^+$-Ionen in den Alkaliiodiden wesentlich geringer unterscheiden als die der Wirtskationen. Für eine Temperatur von 440 °C bestimmt man: $\Delta\nu_{Cu} \approx 10^{1,5}$ und $\Delta\nu_M \approx 10^{5,5}$. Damit wird das Verhältnis $\nu_{Cu}/\nu_M$ hauptsächlich durch die Sprungfrequenzen der Wirtskationen bestimmt. Der geringe Wert für $\nu_{Cu}/\nu_M$ für LiI erklärt sich dann aus der ungewöhnlich hohen Sprungfrequenz der $Li^+$-Ionen in LiI.

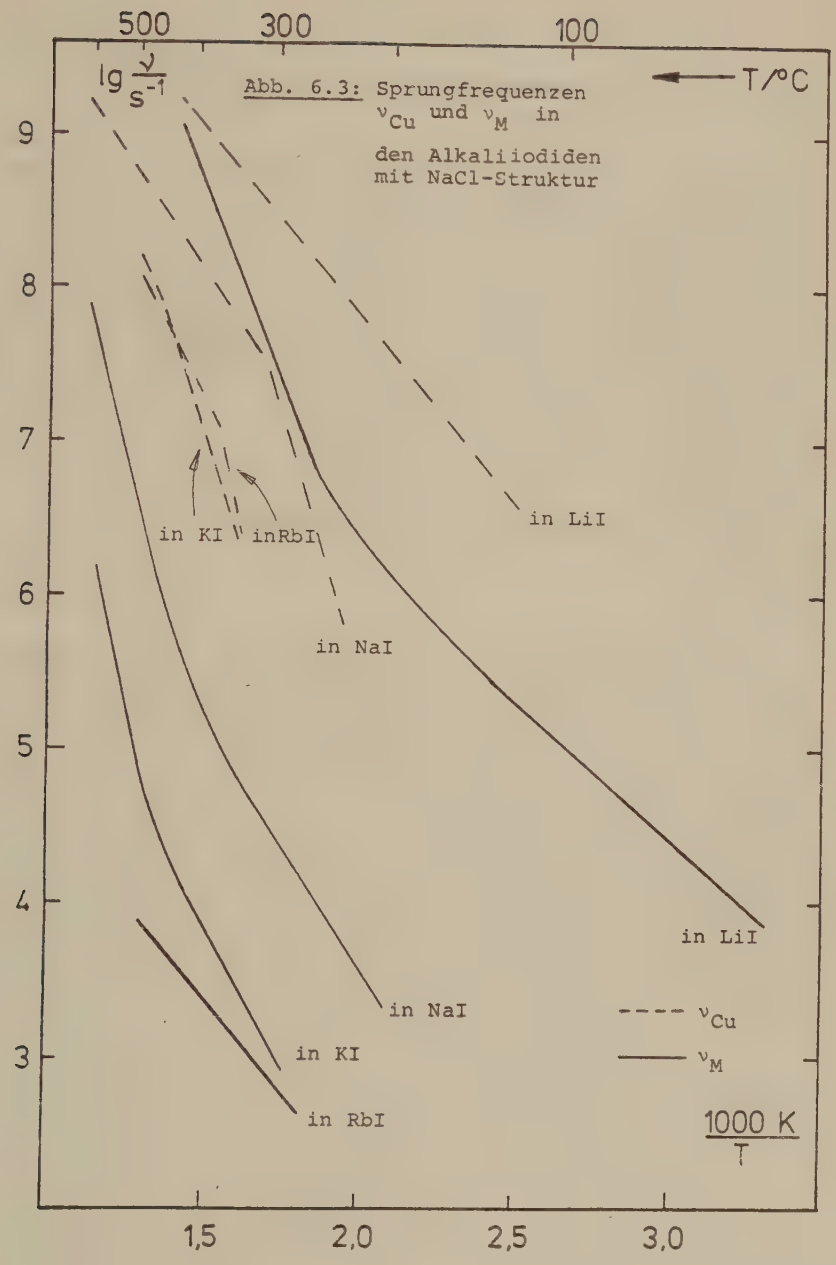



Abb. 6.3: Sprungfrequenzen $\nu_{Cu}$ und $\nu_M$ in den Alkaliiodiden mit NaCl-Struktur

## 6.3 Bisher beobachtete schnelle Diffusion in den Alkalihalogeniden

Ungelöst ist bislang die Frage, warum $Cu^+$ in den Alkaliiodiden mit NaCl-Struktur zum Teil ins Zwischengitter eingebaut wird und dort schnelle Platzwechselprozesse ausführt. Dies ist für die Alkalihalogenide ein sehr ungewöhnliches Verhalten, wie die Resultate der bisher veröffentlichten Arbeiten zeigen. Zur Diffusion der Gitterbausteine sowie eingebauter Metallkationen in den Alkalihalogeniden liegt eine Vielzahl von Daten vor, deren Aufzählung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Daher sei an dieser Stelle nur auf einige Übersichtsartikel hierzu verwiesen: Barr (1970), Bollmann (1980), Nowick (1972) und Süptitz (1967).

Aus diesen Arbeiten geht übereinstimmend hervor, daß der Platzwechsel von Fremd- und Wirtskationen in den Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur fast ausschließlich über Leerstellen des Kationengitters verläuft und daß gilt: $\nu_{Fremd} < \nu_{M^+}$ und $\Delta H_m(Fremd) > \Delta H_m(M^+)$.

Im folgenden sollen die bisher bekannten Ausnahmen von diesem Verhalten mit den eigenen Resultaten an den Alkalihalogeniden verglichen werden. Einen Überblick über die der Literatur entnommenen Daten gibt Tabelle 6.4.

Tab. 6.4 Ungewöhnlich schnelle Fremddiffusion in den Alkalihalogeniden

| System | $\Delta H_m$(Fremd) (eV) | $\Delta H_m(M^+)$ (eV) | $\nu_{Fremd}/\nu_{M^+}$ | Autor |
|---|---|---|---|---|
| $Zn^{2+}$ in NaCl | 0,49 | (0,65-0,85)[&] | - | Chemla (1956) |
| " - " | 0,51 | 0,65 | - | Rothman (1966) |
| $Ag^+$ in KBr | 0,54 | 0,67 | $\approx 10^3$ | Harris (1970) |
| $Cd^{2+}$ in KCl | 0,54 | (0,71)[&] | - | Keneshea (1965) |
| $Cu^+$ in NaCl | 0,35 | (0,65-0,85)[&] | $\approx 10^3$ | Haneda (1968) |
| $Cu^+$ in KCl | 0,09 | (0,71)[&] | $\approx 10^4$ | Haneda (1968) |
| $Cu^+$ in NaI | 0,55 | 0,51 | $10^3$-$10^4$ | Chan (1975) |

[&] nach Barr (1970)

Bis auf die Arbeit von Chan (1975) und eine kurze Mitteilung von Kraemer (1960) über die Diffusion von $Cu^+$ in den Alkalihalogeniden, die jedoch keine Daten angibt, weisen alle in Tab. 6.4 aufgeführten Autoren darauf hin, daß die Fremdionen substitutionell eingebaut werden und über Leerstellen im Kationengitter wandern. Als Erklärung für die schnelle Fremddiffusion wird in der Regel darauf verwiesen, daß der Ionenradius der Fremdionen deutlich geringer als der der Wirtskationen ist. Dies ist für die in Tab. 6.4 aufgeführten Arbeiten für die Diffusion von $Cu^+$ oder $Ag^+$ in den Natriumsalzen bereits nicht mehr erfüllt. Ebensowenig können dadurch die Resultate dieser Arbeit erklärt werden, da gilt: $r_{Li^+} < r_{Cu^+} \approx r_{Cd^{2+}} \approx r_{Na^+} < r_{K^+} < r_{Rb^+}$.

## 6.4 Einfluß der Elektronenkonfiguration des Fremdions

Aufgrund umfangreicher Untersuchungen zur Diffusion von ein- und zweiwertigen Fremdkationen in AgCl und AgBr (siehe hierzu Süptitz 1964-1966, 1968 sowie Laskar 1969a, 1969b, 1972 und dort zitierte Literatur) wurde die Theorie entwickelt, daß Fremdkationen mit d-Elektronen teilweise ins Zwischengitter eingebaut werden und dort auch Platzwechselprozesse ausführen, während Kationen ohne d-Elektronen ausschließlich substitutionell eingebaut werden und nur über Leerstellen wandern können (Laskar, 1966, 1970). In Übereinstimmung hiermit vollzieht sich der Platzwechsel der $Ag^+$-Ionen in AgCl und AgBr im Gegensatz zu dem der Wirtskationen in den Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur über einen Zwischengitter-Verdrängungsmechanismus (Maurer, 1956, 1958; Friauf, 1957).

Da für die Platzwechselprozesse in den in Tab. 6.4 angeführten Systemen bis auf $Cu^+$ in NaI Leerstellenmechanismen angegeben werden, folgt daraus, daß die "d-Schalen"-Theorie nicht einfach auf die Alkalihalogenide übertragbar ist. Dies zeigen auch die Ergebnisse dieser Arbeit durch den Vergleich der Resultate für die Dotierung von LiI und NaI mit CuI beziehungsweise $CdI_2$. Für den Zusatz von $CdI_2$ konnte kein Hinweis auf eine schnelle Diffusion der $Cd^{2+}$-Ionen gefunden werden. Zwar kann anhand der Messungen nicht ausgeschlossen werden, daß auch ein geringer Teil der $Cd^{2+}$-Ionen Zwischengitterplätze besetzt. In diesem Fall jedoch läßt sich mit der "d-Schalen"-Theorie der drastische Unterschied zwischen $Cu^+$ ($3d^{10}$) und $Cd^{2+}$ ($4d^{10}$) nicht erklären.

## 6.5 Einbau auf "off-center" Positionen

Die einzigen, in der Literatur vorfindlichen Hinweise auf eine schnelle Diffusion von Fremdkationen ($Cu^+$) in den Alkalihalogeniden, die durch Zwischengittermechanismen gedeutet werden, bilden die Arbeiten von Chan (1975) und Kraemer (1960). Ein Vergleich der Daten von Chan für $Cu^+$ in NaI mit den eigenen Resultaten findet sich bereits in 5.2.6. Kraemer gibt keine numerische Werte an. Chan und Kraemer bestimmten die Diffusion von $Cu^+$ in den Alkalihalogeniden mittels optischer Methoden.

Hinweise, daß speziell $Cu^+$-Ionen in den Alkalihalogeniden mit NaCl-Struktur nicht auf die regulären Gitterplätze eingebaut werden (sondern "off-center"), erhält man aus einer Vielzahl von Arbeiten, deren Resultate ebenfalls durch optische Meßmethoden gewonnen wurden. Hierzu sei auf die Arbeiten von Li (1973), Holland (1979) und Mack (1971) sowie die dort zitierte Literatur hingewiesen. Werte für die "off-center"-Position des $Cu^+$-Ions gibt Wilson (1969). Nach Wilson betragen die jeweiligen Abstände zwischen einem regulären Kation-Gitterplatz und der Position des $Cu^+$-Ions:

NaCl - 0,2 Å , KCl - 1,36 Å , RbCl - 1,65 Å , RbBr - 1,84 Å .

Die Versetzung erfolgt in Richtung $\langle 111 \rangle$ , d.h. in Richtung auf den Zwischengitterplatz hin. Mit Ausnahme von NaCl sind damit die $Cu^+$-Ionen in den aufgeführten Beispielen der Zwischengitterposition näher als dem regulären Gitterplatz. Einschränkend muß allerdings angemerkt werden, daß die in der Literatur vorfind-

lichen Angaben über die Richtung der Versetzung nicht einheitlich sind. Vielfach angegeben wird ebenfalls eine Verschiebung in $\langle 110 \rangle$ Richtung, siehe beispielsweise Kleppmann (1976).

Die nicht regulär eingebauten Ionen führen schnelle Platzwechselprozesse zwischen den äquivalenten "off-center"-Positionen aus (für NaCl Strukturen: $\langle 110 \rangle$ : 12 , $\langle 111 \rangle$ : 8). Die hierbei erzeugten Schwankungen der elektrischen Feldgradienten können mit Hilfe der Kernresonanz beobachtet werden. Typischerweise bestimmt man Korrelationszeiten von $10^{-9}$ s für Temperaturen um 10 K, die zugehörigen Aktivierungsenergien betragen etwa $5 \cdot 10^{-3}$ eV (Kanert, 1979). Damit ist ausgeschlossen, daß die in dieser Arbeit angegebenen Resultate der Kernresonanzmessungen auf die Bewegung der $Cu^+$-Ionen um den regulären Gitterplatz herum zurückzuführen sind.

## 6.6 Vorschlag zur Erklärung der schnellen Diffusion von $Cu^+$-Ionen

In Festkörpern mit komplizierter Struktur wird häufig eine ungewöhnlich schnelle Diffusion von $Cu^+$-Ionen beobachtet, wie aus einem Übersichtsartikel von Schöllhorn (1980) hervorgeht. Nach Schöllhorn (1982) tritt dabei stets eine tetraedrische Koordination der $Cu^+$-Ionen auf. Außerdem sind in der Regel sowohl die von den $Cu^+$-Ionen besetzten Plätze als auch der zur Diffusion zur Verfügung stehende Raum wesentlich kleiner als der Platzbedarf für $Cu^+$ nach dem harte-Kugel Modell, siehe auch Dudley (1980). Beide Beobachtungen stimmen mit den Resultaten dieser Arbeit

überein:

1) zum Platzbedarf siehe Tab. 6.3
2) die tetraedrische Umgebung der $Cu^+$-Ionen ist auf den Zwischengitterpositionen der Alkaliiodide mit NaCl-Struktur gegeben, wohingegen ein solcher Platz in der CsCl-Struktur (CsI) nicht zur Verfügung steht. Bei der vorgeschlagenen Zwischengitterposition in CsI (siehe Abb. 6.2) existiert eine quadratisch planare Umgebung des $Cu^+$-Ions.

Eine mögliche Erklärung für das ungewöhnliche Verhalten der $Cu^+$-Ionen läßt sich aus theoretischen Untersuchungen zum Platzwechsel von $Ag^+$ in AgCl und AgBr (Fischer, 1972, 1974) und zum "off-center"-Einbau von $Ag^+$ in RbCl und RbBr (Kleppmann, 1976) ableiten. Im folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeiten kurz zusammengefaßt:

Wird in den Alkali- oder Silberhalogeniden mit NaCl-Struktur ein Wirtskation durch eine kleineres Fremdion ersetzt, so rücken die umgebenden Anionen so nahe an das fremde Kation heran, wie es die abstoßenden Kräfte zwischen ihnen erlauben. Die Energie des Systems wird weiter abgesenkt, wenn auch das Fremdion den regulären Gitterplatz verläßt und sich einem oder mehreren Anionen annähert. Bei einer Versetzung in $\langle 111 \rangle$ Richtung ergeben sich drei äquivalente Abstände zwischen Fremdkation und Anionen. Für diesen Fall wird die Energie minimal.

Besitzt das Fremdion eine abgeschlossene d-Schale, so kommt es leicht zur Ausbildung kovalenter Bindungsanteile. Die damit ver-

bundene, teilweise Lokalisierung der Elektronen verringert den effektiven Radius des Fremdions drastisch. Zusätzlich tritt für Ionen mit abgeschlossenen d-Schalen eine quadrupolare Deformation des Ions auf. Dieses zeigt keine Kugelsymmetrie mehr, sondern wird zu einer elliptischen Form verzerrt. Das Ausmaß der Verzerrung hängt von der quadrupolaren Verformbarkeit des Fremdions und der Polarisierbarkeit der Anionen ab.

Da das entscheidende Kriterium für die vorstehend beschriebenen Effekte die abgeschlossene d-Schale des Fremdions ist und sich die Verhältnisse in den Alkali- und den Silberhalogeniden mit NaCl-Struktur weitgehend entsprechen (Fischer, 1974), erscheint eine Übertragung der Ausführungen auf $Cu^+$ in den Alkaliiodiden erlaubt. Daraus ergibt sich dann, daß für die Beobachtung einer schnellen Zwischengitterwanderung in den Alkalihalogeniden die Wahl von $Cu^+$ in den Iodiden besonders günstig ist:

- $Cu^+$ besitzt für ein Ion mit abgeschlossener d-Schale einen niedrigen Ionenradius,
- die Vorliebe zur Ausbildung tetraedrisch koordinierter Bindungen ist für $Cu^+$ besonders ausgeprägt (Wells, 1975). Eine solche Koordination tritt für die Zwischengitterposition in der NaCl-Struktur auf. Die Versetzung bei einem "off-center"-Einbau erfolgt in Richtung auf diese Position,
- die Verzerrung der Form des $Cu^+$-Ions dürfte aufgrund der hohen Polarisierbarkeit der Anionen in den Iodiden am größten sein,

- ein kovalenter Bindungsanteil und die quadrupolare Verzerrung des $Cu^+$-Ions vermindern die sterischen Hinderungen für eine Diffusion im Zwischengitter erheblich.

Trotz abgeschlossener d-Schale und annähernd gleichem Ionenradius ist für $Cd^{2+}$ ein Zwischengittereinbau oder -platzwechsel ungünstig, da hier aufgrund der höheren Wertigkeit des Ions die Coulomb-Wechselwirkungen überwiegen.

Zusammenfassend zeigt sich, daß sowohl der oft beobachtete "off-center"-Einbau als auch die zuvor erwähnte "d-Schalen"-Theorie als Spezialfälle der oben erläuterten Überlegungen anzusehen sind. Aus den Ausführungen geht weiter hervor, daß in CsI infolge der CsCl-Struktur keine schnelle Diffusion von $Cu^+$ im Zwischengitter zu erwarten ist. Eine endgültige experimentelle Klärung der Verhältnisse in CsI steht allerdings noch aus.

## 7. Zusammenfassung

In den reinen und in dotierten Alkaliiodiden wurde der Platzwechsel von Gitterbausteinen und Gitterfehlern mit Hilfe von Kernresonanz- und Leitfähigkeitsmessungen untersucht.

Für LiI und NaI wurde der unterschiedliche Einbau und Platzwechselprozeß von $Cd^{2+}$ und $Cu^{+}$ aufgezeigt:
Ein Zusatz von $CdI_2$ führt für kleine Konzentrationen ($\leq 10^{-4}$) zu einer proportionalen Erhöhung der Kationenleerstellenkonzentration und der Sprungfrequenz der Wirtskationen. Die Bewegung der durch die Dotierung erzeugten Leerstellen kann durch die Linienbreitenmessungen an $^{127}I$ verfolgt werden. Gleichzeitig weisen die Linienbreitenmessungen am Anionenkern darauf hin, daß die Sprungfrequenz von $Cd^{2+}$ erst in der Nähe des Schmelzpunktes der jeweiligen Wirtssubstanz annähernd hohe Werte erreicht wie die der Wirtskationen.
In Analogie zu den in der Literatur angegebenen Hinweisen für das Verhalten zweiwertiger Kationen in den Alkalihalogeniden wird anhand der experimentellen Resultate für $Cd^{2+}$ in LiI und NaI ein substitutioneller Einbau auf Positionen des Kationengitters und ein Platzwechsel über Leerstellen vorgeschlagen.

Die Dotierung mit CuI führt für LiI und NaI ebenfalls zu einer Erhöhung der Kationenleerstellenkonzentration und der Sprungfrequenz der Wirtskationen. Da das Vorliegen der Oxidationsstufe +1 des Kupfers in den Proben durch ESR-Messungen abgesichert ist, deuten diese Ergebnisse auf den Einbau von $Cu^{+}$-

Ionen ins Zwischengitter hin. Aus der Erhöhung der Kationenleerstellenkonzentration läßt sich durch den Vergleich mit den Resultaten der $CdI_2$-Dotierung die Konzentration der $Cu^+$-Ionen auf Zwischengitterplätzen bestimmen. Für LiI beispielsweise erfolgt der Einbau von $10^{-3}$ CuI bei 300°C nahezu vollständig ins Zwischengitter.

Gestützt werden diese Ergebnisse durch die Linienbreitenmessungen am Anion und für NaI zusätzlich durch die $T_1$ Messungen an $^{23}Na$: außer den Leerstellen zeigt sich in den CuI dotierten Proben ein weiterer schneller Gitterfehler. Für LiI kann nachgewiesen werden, daß die Höhe der Relaxationsmaxima proportional zu $[Cu_i^{\cdot}]$ ist. Konsistent hiermit ist die Sprungfrequenz $\nu_{Cu}$ stets deutlich höher als die Sprungfrequenz $\nu_M$ der Wirtskationen und im Gegensatz zu dieser unabhängig von der Dotierungskonzentration.

Die Temperaturabhängigkeit der Konzentration $[Cu_i^{\cdot}]$ führt zu einem gekrümmten Verlauf der Arrheniusauftragung von $lg\nu_{Cu}$. Aus diesem Verlauf lassen sich die Schwellenenthalpie der $Cu^+$-Bewegung und die Temperaturabhängigkeit der Fehlerkonzentration ermitteln. Übereinstimmend hiermit ergeben sich in den CuI dotierten Proben für die Aktivierungsenergie der Sprungfrequenz $\nu_M$ stets höhere Werte als in den $CdI_2$ dotierten Proben.

Die Messungen an KI, RbI und CsI beschränken sich auf Linienbreitenmessungen an Proben mit einem hohen Zusatz von CuI. Für KI und RbI ergeben sich analoge Resultate wie für LiI und NaI, die Differenz zwischen den Sprungfrequenzen $\nu_{Cu}$ und $\nu_M$ ist hier

allerdings wesentlich größer als in den niedrigen Homologen. In CsI kann kein Hinweis auf einen schnellen Platzwechsel der $Cu^+$-Ionen oder einen Einbau ins Zwischengitter beobachtet werden.

Die wichtigsten quantitativen Ergebnisse dieser Arbeit sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

| | $(\nu_{Cu}/\nu_M)_{max.}$ | $\Delta H_m^{Cu}$ (eV) | $\Delta H_m^M$ (eV) | $\Delta H_S$ (eV) |
|---|---|---|---|---|
| LiI | $4{,}5\cdot10^1$ | 0,50 | 0,36 | 1,28 |
| NaI | $8{,}2\cdot10^2$ | 1,10 | 0,59 | 2,08 |
| KI | $3{,}2\cdot10^3$ | 0,92 | - | - |
| RbI | $1{,}2\cdot10^4$ | 0,9 | 0,49 | - |

Die vergleichende Übersicht über die Resultate ergibt, daß die räumlichen Verhältnisse in den Iodiden mit NaCl-Struktur zwar Einfluß auf das Verhältnis $\nu_{Cu}/\nu_M$ haben, für das Auftreten einer schnellen Diffusion von $Cu^+$ im Zwischengitter jedoch nicht entscheidend sind. Von größerer Bedeutung dürften die Elektronenkonfiguration des $Cu^+$-Ions und die hohe Polarisierbarkeit der Anionen sein. Diese beiden Eigenschaften führen dazu, daß ein in Richtung auf den Zwischengitterplatz versetzter Einbau des $Cu^+$-Ions energetisch günstiger ist als ein substitutioneller Einbau. Durch die 'off-center' Position verringert sich der effektive Ionenradius des $Cu^+$. Die ausgeprägte Tendenz von $Cu^+$-Ionen zur Ausbildung tetraedrisch koordinierter Bindungen begünstigt ebenfalls den Einbau auf Zwischengitterpositionen für

NaCl-Strukturen und erniedrigt den Radius des $Cu^+$ durch Lokalisierung der Elektronen noch stärker.
Ein ähnliches Verhalten wird für $Cd^{2+}$ nicht beobachtet, da hier die höhere Ladung des Fremdions dazu führt, daß die Coulombkräfte überwiegen. In CsI erfolgt aufgrund der anderen Struktur (CsCI) keine schnelle Diffusion von $Cu^+$.

Für LiI und NaI wird eine empfindliche Beeinflussung des Platzwechsels der Gitterbausteine durch Hydroxid- und Oxidverunreinigungen sowie durch mehrwertige Fremdkationen festgestellt. Oxid- und Hydroxidverunreinigungen lassen sich durch eine Behandlung mit Iodwasserstoff entfernen, der Gehalt an mehrwertigen Kationen wird durch die Sublimation der Substanz herabgesetzt.

## 8. Literaturverzeichnis


Abragam, A.; Proctor, W.G.; (1957); Phys. Rev.; 106; 160

Abragam, A.; (1973); "The Principles of Nuclear Magnetism"; Clarendon Press, Oxford

Alexander, M.N.; Sagalyn, P.L.; Leffler, A.J.; (1974); J. Magn. Res.; 13; 291

Allen, C.A.; Fredericks, W.J.; (1973); phys. stat. sol; b 55; 615

Andrew, E.R.; (1953); Phys. Rev.; 91, 425

Andrew, E.R.; Tunstall, D.P.; (1961); Proc. Phys. Soc.; 78; 1

Andrew, E.R.; Lipofsky, J.; (1972); J. Magn. Res.; 8; 217

Barin, I.; Knacke, O.; (1973); Thermodynamical properties of Inorganic Substances; Springer Verlag, Berlin

Barr, L.W.; Lidiard, A.B.; (1970); in: 'Physical Chemistry - An Advanced Treatise'; Bd. 10; Hrsg.: Eyring; Henderson; Jost; Academic Press, New York

Becker, K.D.; (1972); Dissertation, Göttingen

Becker, K.D.; Hamann, H.; Kozubek, N.; Richtering, H.; (1975); Ber. Bunsenges. Phys. Chem.; 79; 1124

Becker, K.D.; (1982); Z. Naturforsch. a; im Druck

Besenhard, J.O.; Heydecke, J.; (1981); in: "Dechema Monographien"; Bd. 90; Verlag Chemie, Weinheim

Besson, H.; Chauvy, D.; Rossel, J.; (1962); Helv. Phys. Acta; 35; 211

Bloch, F.; Hansen, W.W.; Packard, M.; (1946); Phys. Rev.; 70; 474

Bloembergen, N.; Purcell, E.M.; Pound, R.V.; (1948); Phys. Rev.; 73; 679

Bollmann, W.; (1980); phys. stat. sol; a 61; 395

Breckenridge, R.G.; (1950); J. Chem. Phys.; 18; 913

Chan, N.H.; Van Sciver, W.J.; (1975); Phys. Rev.; B12; 3438

Chandra, S.; Rolfe, J.; (1970); Can. J. Phys.; 48; 397

Chemla, M.; (1956); Ann. Chim. et Phys.; 1; 959

Cohen, M.H.; Reif, F.; (1957); in: Solid State Physics; Bd. 5; Academic Press, New York

Cohen-Adad, R.; Boinon, B.; Saugier, M.T.; Sebaoun, M.A.; (1967); C.R. Acad. Sci. (Paris); 246; 2134

Cotts, R.M.; (1972); Ber. Bunsenges. Phys. Chem; 76; 760

D'Ans-Lax; (1967; Bd. I); (1970 ; Bd. III); Taschenbuch für Chemiker und Physiker; 3. Auflage; Springer Verlag

Dillon, R.T.; Young, W.G.; (1929); J. Am. Chem. Soc.; 51; 2389

Dryden, J.S.; Meakins, R.J.; (1957); Disc. Faraday Soc.; 23; 39

Dryden, J.S.; Heydon, R.G.; (1978); J. Phys. C.; Solid State Physics; 11; 393

Dudley, G.J.; Cheung, K.Y.; Steele, B.C.H.; (1980); J. Solid State Chem.; 32; 259; 269

Ecklin, D.; Nadler, C.; Rossel, J.; (1964); Helv. Phys. Acta; 37; 692

Eichinger, G.; (1977); Electrochim. Acta ; 22; 559

Eisenstadt, M.; Redfield, A.G.; (1963); Phys. Rev.; 132; 635

Farrar, T.C.; Becker, D.; (1971); 'Pulse and Fourier Transform NMR'; Academic Press, New York

Fischer, K.; Bilz, H.; Haberkorn, R.; Weber, W.; (1972);, phys. stat. sol.; b 54; 285

Fischer, K.; (1974); phys. stat. sol.; b 66; 295

Friauf, R.J.; (1954); J. Chem. Phys.; 22; 1329

Friauf, R.J.; (1957); Phys. Rev.; 105; 843

Friauf, R.J.; (1977); J. Physique; 38; 1077

Fritz, B.; Lüty, F.; Anger, J.; (1963); Z. Phys.; 174; 240

Fuller, R.G.; (1972); in: 'Point defects in Solids' I; Hrsg.: J.H. Crawford, Jr.; L.M. Slifkin; Plenum Press, New York

Funke, K.; (1968); Diplomarbeit, Göttingen

Funke, K.; Richtering, H.; (1968); Ber. Bunsenges. Phys. Chem.; 72; 619

Gast, E.; Gast, Th.; (1959); in: 'Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen'; 6. Auflage; II. Bd.; 6. Teil (I); Springer Verlag, Berlin

Ginnings, D.C.; Phipps, T.E.; (1930); J. Am. Chem. Soc.; 52; 1340

Gmelin; (1958); 'Handbuch der anorganischen Chemie'; Bd. 60 B; 389

Gründig, H.; (1960); Z. Phys.; 158; 577

Günther, R.; Wekua, K.; (1931); Z. Phys. Chem.; A154; 197

Haneda, K.; Ikeda, T.; Yoshida, S.; (1968); J. Phys. Soc. Jap.; 25; 643

Harpur, W.W.; Moss, R.L.; Ubbelohde, A.R.; (1955); Proc. R. Soc.; A232; 196

Harris, L.B.; Hanscomb, J.R.; Schlederer, J.L.; (1970); Phys. Lett.; A32; 163

Hartwig, P.; Weppner, W.; (1981); Solid State Ionics; 3/4; 249

Haven, Y.; (1950); Rec. trav. chim. Pays-Bas.; 69; 1471

Holland, U.; Lüty, F.; (1979); Phys. Rev.; B19; 4298

Hoodless, I.M.; McNicol, B.D.; (1968); Phil. Mag.; 17; 1223

Hoodless, I.M.; Strange, J.H.; Wylde, L.E.; (1971,a); Diffusion Processes; Gordon and Breach, London; S. 421-427

Hoodless, I.M.; Strange, J.H.; Wylde, L.E.; (1971,b); J. Phys. C; Solid State Physics; 4; 2737; (1971,c); J. Phys. C; Solid State Physics; 4; 2742

Hubbard, P.S.; (1970); J. Chem. Phys.; 53; 985

Hüttig, G.F.; Pohle, F.; (1924); Z. anorg. allg. Chem.; 138; 14

Hukku, S.K.; (1974); Dissertation, Rolla

Jackson, B.J.H.; Young, D.A.; (1969); J. Phys. Chem. Sol.; 30; 1973

Kambe, K.; Ollom, J.K.; (1956); J. Phys. Soc. Jap.; 11; 50

Kanert, O.; (1964); phys. stat. sol.; 7; 91

Kanert, O.; Mehring, M.; (1971); NMR-Grundlagen und Forschritte; Bd. 3; Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld; Springer Verlag, Heidelberg

Kanert, O.; Mali, M.; (1979); Phys.Lett.; 69A; 344

Keneshea, F.J.; Fredericks, W.J.; (1965); J. Phys. Chem. Sol; 26; 501

Kleppmann, W.G.; (1976); J. Phys. C; Solid State Physics; 9; 2285

Kondo, J.; Yamashita, J.; (1959); J. Phys. Chem. Solids; 10; 245

Kostopoulos, D.; Varotsos, P.; Mourikis, S.; (1975); Can.J. Phys.; 53; 1318

Kostopoulos, D.; (1977); Dissertation, Rennes

Kostopoulos, D.; Reddy, K.V.; Beniere, F.; (1980,a); J. Phys. Colloq.; 41; C6-252

Kostopoulos, D.; Varotsos, P.; Mourikis, S.; (1980,b); J. Phys. C.; Solid State Physics; 13; 3003

Kraemer, L.M.; (1960); J. chem. Phys.; 33; 991

Kranendonk, J. van; (1954); Physica; 20; 781

Kröger, F.A.; (1974); 'The Chemistry of Imperfect crystals'; Bd. 2; North-Holland Publ., Amsterdam

Kubo, R.; Tomita, T.; (1954); J. Phys. Soc. Jap.; 9; 888

Laskar, A.L.; Slifkin, L.; (1966); Bull. Am. Phys. Soc.; 11; 838

Laskar, A.L.; Batra, A.P.; Slifkin, L.; (1969,a); J. Phys. Chem. Solids; 30; 2053 ; (1969,b); J. Phys. Chem. Solids; 30; 2061

Laskar, A.L.; Slifkin, L.; (1970); Bull. Am. Phys. Soc.; 15; 170

Laskar, A.L.; Sawyer, E.W.; (1972); J. Phys. Chem. Solids; 33; 1149

Laukien, G.; (1958); in: 'Handbuch der Physik'; Bd. 38; S. 120-462; Springer Verlag, Berlin

Lederer, C.; Shirley, V.S.; (1978); Table of Isotopes; 7th. Ed.; John Wiley, New York

Li, M.S.; de Souza, M.; Lüty, F.; (1973); Phys. Rev.; B7; 4677

Lidiard, A.B.; (1957); in: 'Handbuch der Physik'; Hrsg.: Flügge; Bd. 20; Springer Verlag, Berlin

Lilley, E.; Newkirk, J.B.; (1967); J. Mater. Sci.; 2; 567

Lösche, A.; (1957); "Kerninduktion"; Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin

Ludwig, W.; (1970); Festkörperphysik; Bd. I; Studientext; Akad. Verlagsgesell., Frankfurt (M.)

Lynch, D.W.; (1960); Phys. Rev.; 118; 468

Mack, S.A.; van Sciver, W.J.; (1971); phys. stat. sol.; b 46; 193

Manewa, M.; Fritz, H.P.; (1973); Z. anorg. allg. Chem.; 396; 279

Maurer, R.; Compton, W.D.; (1956); J. Phys. Chem. Solids; 1; 191

Maurer, R.; Miller, A.; (1958); J. Phys. Chem. Solids; 4; 196

Miliotis, D.; Yoon, N.; (1969); J. Phys. Chem. Solids; 30; 1241

Mousa, M.; (1980); Dissertation, Bochum

Nadler, C.; Rossel, J.; (1973); phys. stat. sol; a 18; 711

Noack, F.; Krüger, G.J.; Müller-Warmuth, W.; Van Steenwinkel, R.; (1967); Z. Naturforsch.; 22a; 2102

Nowick, A.S.; (1972); in: "Point Defects in Solids"; Bd. I; Hrsg.: J.H. Crawford; L.M. Slifkin; Plenum Press, New York

Oei, Y.S.; (1977); Dissertation, Bochum

Oei, Y.S.; Richtering, H.; Wiemhöfer, H.D.; (1979); Ber. Bunsenges. Phys. Chem.; 83; 463

Pershits, Ya.N.; Veisman, V.L.; (1970); Fiz. Tverd. Tela; 12; 3176; nach: Sov. Phys.-Sol. St.; 12; 2566

Pies, W.; Weiss A.; (1975); in: Landoldt-Börnstein; Zahlenwerte und Funktionen III; 7; Springer Verlag, Berlin

Poulsen, F.W.; (1981); Solid State Ionics; 2; 53

Redfield, A.G.; (1965); 'Advances in Magnetic Resonance'; Bd. I; Academic Press, New York

Reininghaus, J.; (1980); Dissertation, Bochum

Rothmann, S.J.; Barr, L.N.; Rowe, A.M.; Selwood, P.G.; (1966); Phil. Mag.; 14; 501

Sastry, S.B.S.; Balasubramanyam, K.; (1978); J. Phys. C. - Solid State Physics; 11; 4213

Schäfgen, H.P.; (1977); Diplomarbeit, Bochum

Schäfgen, H.P.; (1982); private Mitteilung

Schlaikjer, C.R.; Liang, C.C.; (1971); J. Electrochem. Soc.; 118; 1447

Schmidt, K.; Staude, H.; (1968); Z. Phys. Chem. NF; 60; 90

Schneider, H.J.; (1974); Dissertation, Bochum

Schöllhorn, R.; (1980); Angew. Chem.; 92; 1015

Schöllhorn, R.; (1982); private Mitteilung

Schubert, L.; (1979); Diplomarbeit, Bochum

Sholl, C.A.; (1974); J. Phys. C.: Solid State Physics; 7; 3378

Sholl, C.A.; (1975); J. Phys. C.: Solid State Physics; 8; 1737

Sholl, C.A.; Barton, W.A.; (1976); J. Phys. C.: Solid State Physics; 9; 4315

Sholl, C.A.; Barton, W.A.; (1978); J. Phys. C.: Solid State Physics; 11; 4405

Sholl, C.A.; Barton, W.A.; (1980); J. Phys. C.: Solid State Physics; 13; 2579

Sholl, C.A.; (1981); J. Phys. C.: Solid State Physics; 14; 447

Skarstadt, P.M.; Merritt, D.R.; Owens, B.B.; (1981); Solid State Ionics; 3/4; 277

Slichter, C.P.; (1978); 'Principles of Magnetic Resonance'; Springer Verlag, Berlin

Slonim, G.; Hüttig, G.F.; (1929); Z. anorg. allgem. Chem.; 181; 55

Sondern, C.: (1977); Diplomarbeit, Bochum

Stern, K.H.; Amis, E.S.; (1959); Chem. Rev.; 59; 1

Sternheimer, R.M.; (1950); Phys. Rev.; 80; 102

Süptitz, P.; (1964); phys. stat. sol; 7; 653; 667

Süptitz, P.; (1965); phys. stat. sol; 12; 555; 653

Süptitz, P.; (1966); phys.stat. sol.; 13; K135

Süptitz, P.; Teltow, J.; (1967); phys. stat. sol.; 23; 9

Süptitz, P.; Weidmann, R.; (1968); phys. stat. sol.; 27; 631

Suzuki, K.; (1961); J. Phys. Soc. Jap.; 16; 67

Torrey, H.C.; (1953); Phys. Rev.; 92; 962

Torrey, H.C.; (1954); Phys. Rev.; 96; 690

Torrey, H.C.; Resing, H.A.; (1963); Phys. Rev.; 131; 1102

Trost, K.F.; (1963); Z. Naturforsch.; b 18; 662

Tubandt, C.; Reinhold, H.; Jost, W.; (1928); Z. anorg. allg. Chem.; 177; 253

Van Vleck, J.A.; (1948); Phys. Rev.; 74; 1168

Varotsos, P.; (1974); phys. stat. sol.; a 26; 311

Wartenberg, H. v.; (1953); Z. anorg. allg. Chem.; 273; 257

Wartenberg, H. v.; (1957); Z. angew. Chem.; 69; 258

Watkins, G.D.; Pound, R.V.; (1953); Phys. Rev.; 89; 658

Weast, R.C.; (1976); Handbook of Chemistry and Physics; 56th Ed.; The Chemical Rubber Press

Wells, H.F.; (1975); Structural Inorganic Chemistry; Clarendon Press, Oxford

Welz, B.; (1975); Atom Absorptions Spektroskopie; Verlag Chemie, Weinheim

Weppner, W.; (1981); Solid State Ionics; 5; 3

Wilson, W.D.; Hatcher, R.D.; Smoluchowski, R.; Dienes, G.J.; (1969); Phys. Rev.; 184; 844

Wolf, D.; (1974); Phys. Rev.; B10; 2710

Wolf, D.; (1975); J. magn. Res.; 17; 1

Wolf, D.; (1977); Phys. Rev.; B15; 37

Wolf, D.; Figueroa, D.R.; Strange, J.H.; (1979); Phys. Rev.; B19; 148

Yaffe, I.S.; Van Artsdalen, E.R.; (1956); J. Phys. Chem.; 60; 1125

Zeise, H.; (1957); Thermodynamik; Bd. III; S. Hirzel, Leipzig